



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

LARA TATIANE GEREMIAS FERREIRA BRITES

**APLICAÇÃO DE TRIGO SARRACENO EM PANIFICAÇÃO: PÃO DE FORMA
CONVENCIONAL E SEM GLÚTEN**

**APPLICATION OF BUCKWHEAT IN BAKERY: CONVENTIONAL AND GLUTEN-
FREE BREADS**

CAMPINAS
2017

LARA TATIANE GEREMIAS FERREIRA BRITES

Aplicação de trigo sarraceno em panificação: pão de forma convencional e sem glúten

Application of buckwheat in bakery: conventional and gluten-free breads

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Joy Steel

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA LARA TATIANE GEREMIAS FERREIRA BRITES, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. CAROLINE JOY STEEL

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

ORCID: <http://orcid.org/http://orcid.org/ht>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

B777a Brites, Lara Tatiane Geremias Ferreira, 1988-
Aplicação de trigo sarraceno em panificação : pão de forma convencional e sem glúten / Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Caroline Joy Steel.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Farinha de trigo sarraceno. 2. Pão. 3. Sem glúten. 4. Compostos fenólicos. 5. Reologia. I. Steel, Caroline Joy. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of buckwheat in bakery : conventional and gluten-free breads

Palavras-chave em inglês:

Buckwheat flour

Bread

Gluten-free

Phenolic compounds

Rheology

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutora em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Caroline Joy Steel [Orientador]

Elizabeth Harumi Nabeshima

Eveline Lopes Almeida

Georgia Ane Raquel Sehn

Juliana Azevedo Lima Pallone

Data de defesa: 24-11-2017

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Dra. Caroline Joy Steel (Orientadora)
DTA/FEA/UNICAMP

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima (Membro Titular)
(CEREAL CHOCOTEC - ITAL)

Dra. Eveline Lopes Almeida (Membro Titular)
(UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

Dra. Georgia Ane Raquel Sehn (Membro Titular)
(UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

Dra. Juliana Azevedo Lima Pallone (Membro Titular)
(FEA/UNICAMP)

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

DEDICATÓRIA

A minha amada família, Lourdes,
Gilmar e Renata, e ao meu esposo
Felipe.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois todas as vezes que achei não poder mais, ele me carregou no colo e me mostrou que com ele, eu iria mais longe.

A minha mãe Lurdes, ao meu pai Gilmar e minha irmã Renata por todo amor incondicional, apoio e incentivo, mesmo quando tudo o que eu falava parecia grego. Mãe e pai vocês são a minha base, e mesmo estando longe, nunca me esqueci dos valores que me ensinaram.

Meu mais profundo agradecimento ao meu esposo Felipe, por estar sempre ao meu lado, me dando força para chegar ao final desta difícil, porém, gratificante etapa. Obrigada meu amor, por toda compreensão, paciência, abdicção de minha presença e força nessa caminhada, sem você eu não teria conseguido.

Aos meus amigos que viraram a família de Campinas Georgia, Fernanda M., Amanda N., Amanda R., Mária, Wellington e Marcio, hoje todos longe, porém, tenham certeza de que aprendi muito com cada um de vocês e que a saudade é constante no meu coração.

Ao meu amigo Marcio por ser sempre tão companheiro, atencioso, prestativo e se fazer sempre presente nos momentos bons ou ruins durante toda essa trajetória.

À orientadora Profa. Dra. Caroline Joy Steel pela paciência, dedicação, confiança, compreensão e principalmente pelo grande aprendizado e crescimento profissional.

A toda equipe do Laboratório de Cereais, pelos anos de convívio, e, principalmente pela amizade: Amanda N., Amanda R., Aline, Fernanda O., Mária, Thaísa, Michele, Ulliana, Flávio, José, Luis, Izilda e Professores Caroline, Yoon e Maria Teresa.

Aos estagiários que se tornaram amigos Juliana, Mateus, Bianca e Marcelo pelo auxílio ao longo da pesquisa.

Aos meus queridos e grandes amigos Paulo, Nice, Aline e Cristina que me deram força em muitos momentos.

A doutoranda Ana Paula do laboratório de alimentos II e a Pós-Doutoranda Adriana do laboratório de alimentos I, pela amizade e colaboração durante o trabalho.

À banca examinadora, pelas correções e sugestões. O meu sincero “Muito Obrigada”.

À Capes, pela bolsa concedida.

À Universidade Estadual de Campinas, em especial ao Departamento de Tecnologia de Alimentos pela oportunidade da minha formação profissional.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench), também conhecido como trigo mourisco ou trigo preto, é um pseudocereal que vem apresentando aumento de produção e sendo foco de investigações científicas nos últimos anos. O interesse por este grão é devido à sua composição de proteínas, fibras, minerais e compostos fenólicos. Os compostos fenólicos são conhecidos por apresentarem capacidade antioxidante e por proporcionarem um efeito positivo contra algumas doenças, como alguns tipos de câncer e doenças coronarianas. Além desses benefícios, o trigo sarraceno tem sido apontado por pesquisadores como uma alternativa à farinha de trigo, na elaboração de produtos isentos de glúten, para portadores da doença celíaca, indivíduos alérgicos às proteínas do trigo ou outros consumidores que optam por uma dieta sem glúten. A elaboração de produtos sem glúten é um grande desafio para a indústria de panificação, bem como a qualidade nutricional desses produtos, já que produtos sem glúten normalmente utilizam amidos e farinhas refinadas em suas formulações. Na revisão de literatura, relatou-se a dificuldade na elaboração de produtos sem glúten pela indústria de alimentos, e os principais mecanismos utilizados para suprir a falta desse componente primordial na elaboração de produtos panificáveis e massas alimentícias. O pão, por ser um produto consumido no dia-a-dia de grande parte da população, é um ótimo meio para que os benefícios provenientes do trigo sarraceno cheguem até os consumidores, celíacos ou não. Assim, o objetivo geral deste estudo foi elaborar pães de forma convencionais e sem glúten com a incorporação de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro, visando manter seus benefícios nutricionais e a qualidade tecnológica dos pães. Primeiramente, realizaram-se pré-testes para a definição dos níveis de incorporação, sendo elaboradas formulações com substituição parcial da farinha de trigo refinada (FTR) por farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) ou de grão inteiro (FSG) nas proporções de 30, 45 e 60% de substituição. Observou-se que as farinhas de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG) apresentaram potencial para uso na panificação, sendo possível a elaboração de pães incorporados de até 45% de FSR ou FSG, sem grandes danos para a qualidade tecnológica dos pães, levando-se em consideração o volume específico e a alveolagem aparente. Houve também aumento da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante dos pães incorporados de FSR e FSG, em relação ao pão controle, que podem estar associadas principalmente aos teores de rutina e quercetina provenientes das farinhas de trigo sarraceno. Com a avaliação das características reológicas das massas produzidas a partir dos *blends* com a substituição parcial da FTR por 30 e 45% de FSR e FSG em farinógrafo, extensógrafo,

alveógrafo, analisador rápido de viscosidade (propriedades de pasta) e MixolabTM (propriedades termomecânicas), observou-se que, apesar da incorporação de FSR e FSG alterar as características reológicas da massa, principalmente pela diluição da rede de glúten devido à substituição por uma matéria prima sem glúten, e interferência do amido que existe em maior concentração na FSR, e das fibras provenientes da casca do grão na FSG, a incorporação de até 45% FSR e 30% FSG seriam promissoras para a elaboração de pães, se fazendo necessário um teste de forneamento dos *blends* testados. Através da realização do teste de forneamento (produção dos pães a partir dos *blends*), observou-se que as formulações com incorporação de até 30% de FSR ou FSG foram as que apresentaram menores interferências na qualidade tecnológica dos pães convencionais formulados, sendo que a incorporação de 30% FSG apresentou maior benefício nutricional em relação à FSR, quanto aos teores de rutina e quercetina, capacidade redutora total, capacidade antioxidante e teor de minerais. Além disto, não foram observadas perdas dos teores de rutina e quercetina durante o processamento dos pães. Os pães sem glúten formulados com 100% FSR apresentaram qualidade tecnológica superior aos formulados com a incorporação de 30 e 45% de FSG em substituição à FSR, quando avaliados o volume específico, a cor e a textura. No entanto, os pães incorporados de FSG apresentaram qualidade nutricional superior, com maiores teores de rutina e quercetina, maior teor de proteínas, maior teor de fibras e menor porcentagem de hidrólise do amido, que os pães elaborados apenas com FSR. Sendo assim, a aplicação da farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães com ou sem glúten, possibilita um melhor aproveitamento dos nutrientes responsáveis pela qualidade nutricional e funcional do grão, já que os pães são produtos amplamente consumidos pela população.

Palavras-chave: trigo sarraceno, pão, sem glúten, compostos fenólicos, qualidade tecnológica.

ABSTRACT

Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench), also known as black wheat, is a pseudocereal which has shown an increase in world production and stands out in the research scenario, due to its composition of proteins, fibers, phenolic compounds, and minerals. Phenolic compounds are known to have antioxidant activity and provide a positive effect against diseases such as some types of cancer and coronary diseases. In addition to these benefits, buckwheat has been pointed out by researchers as an alternative to wheat flour in the gluten-free bakery industry for celiac disease patients. The elaboration of gluten-free products is a major challenge for the bakery industry, as well as the nutritional quality of these processed products, because gluten-free products are normally produced using starches and refined flours. Bread, being a product consumed daily by a great part of the population, is an interesting way for the benefits found in buckwheat to reach consumers, celiac or not. Thus, the objective of this study was to prepare conventional and gluten-free breads with the incorporation of refined and whole grain buckwheat flour, aiming at maintaining nutritional benefits and the technological quality of breads. In the literature review, the difficulty that the food industry finds for preparing gluten-free products, and the main mechanisms used to overcome the lack of this primordial component in the production of bakery and pasta products, is reported. As a pre-test, conventional bread formulations were prepared with partial substitution of refined wheat flour (RWF) by refined buckwheat flour (RBF) or whole grain buckwheat flour (WBF) in the proportions of 30, 45 and 60% substitution. It was observed that RBF and WBF buckwheat flours had potential for baking, as it was possible to prepare breads incorporated of up to 45% RBF or WBF, without greatly impairing the technological quality. With this, there were increases of the total reduction capacity and antioxidant capacity, which are associated to the rutin and quercetin levels also found. Evaluating dough rheological characteristics of the blends with the incorporation of 30 and 45% RBF or WBF in substitution of 100% RWF in the farinograph, extensograph, alveograph Rapid Visco Analyser (pasting properties) and Mixolab (thermomechanical properties), it was observed that the addition of RBF and WBF changed dough rheological characteristics, mainly by the dilution of the gluten network, and the interference of starch in a higher concentration in RBF and fibers in WBF. The incorporation of up to 45% RBF and 30% WBF would be promising for breads, requiring a baking test of the blends tested. When the baking test was carried out, it was observed that the conventional bread formulations incorporating up to 30% of refined buckwheat flour (RBF) or whole buckwheat flour (WBF) presented

lower interferences in the technological quality of the breads. The incorporation of WBF presented higher nutritional benefits in relation to RBF, concerning rutin and quercetin content, total reducing capacity, antioxidant activity and mineral content. Also, no losses of the levels of rutin and quercetin were observed during the processing of the breads. Gluten-free breads formulated with 100% RBF presented better technological quality than those formulated with the incorporation of 30 and 45% WBF, when specific volume, color and texture were evaluated. However, breads containing WBF had better nutritional quality, with higher rutin and quercetin, protein and fiber contents, and a lower percentage of starch hydrolysis, than the loaves made with RBF alone. Thus, the application of refined buckwheat flour and whole grain buckwheat flour in conventional or gluten-free breads makes it possible to make better use of the nutritional and functional quality of the grain, since breads are widely consumed by the population.

Keywords: buckwheat, bread, gluten-free, phenolic compounds, technological quality.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	17
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: GLUTEN-FREE BAKERY AND PASTA PRODUCTS.....	20
ABSTRACT.....	21
1 INTRODUCTION.....	22
1.1 THE IMPORTANCE OF GLUTEN-FREE PRODUCTS.....	22
1.2 THE GLUTEN NETWORK IN BAKERY AND PASTA PRODUCTS.....	22
2 GLUTEN-FREE BREADS.....	23
2.1 DEFINITION OF BREAD.....	23
2.2 STRATEGIES FOR THE DEVELOPMENT OF GLUTEN-FREE BREADS.....	23
2.2.1 Flours and starches used in gluten-free breads.....	25
2.2.2 Protein ingredients used in gluten-free breads.....	29
2.2.3 Hydrocolloids used in gluten-free breads.....	30
2.2.4 Enzymes used in gluten-free breads.....	31
2.2.5 Emulsifiers used in gluten-free breads.....	32
3 GLUTEN-FREE CAKES.....	34
3.1 DEFINITION OF CAKES.....	34
3.2 STRATEGIES TO PRODUCE GLUTEN-FREE CAKES.....	35
3.2.1 Ingredients used in gluten-free cakes.....	36
3.2.2 Alternative treatments.....	38
4 GLUTEN-FREE BISCUITS.....	40
5 GLUTEN-FREE PASTA PRODUCTS.....	41
CONCLUSION.....	44
References.....	47
ARTIGO 1 - CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE PÃES DE FORMA CONVENCIONAIS INCORPORADOS DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO.....	55
Resumo.....	56
Abstract.....	57
1 INTRODUÇÃO.....	57
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	59
2.1 Amostras e reagentes.....	59

2.2 Produção da farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG).....	59
2.3 Microscopia eletrônica de varredura do grão de trigo sarraceno e das farinhas FSR e FSG.....	60
2.4 Caracterização físico-química das matérias-primas.....	60
2.5 Produção dos pães.....	60
2.6 Caracterização tecnológica dos pães.....	61
2.7 Extração e quantificação de rutina e quercetina.....	62
2.8 Extração e quantificação da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante.....	63
2.8.1 Extração.....	63
2.8.2 Determinação da capacidade redutora total.....	63
2.8.3 Determinação da capacidade antioxidante.....	64
2.9 Análise Estatística.....	64
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
3.1 Microscopia eletrônica de varredura do grão de trigo sarraceno, da FSR e da FSG.....	64
3.2 Caracterização físico-química das matérias-primas.....	65
3.3 Caracterização tecnológica dos pães.....	67
3.4 Teores de rutina, quercetina, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante.....	69
Referências.....	73
ARTIGO 2 - EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO (<i>Fagopyrum esculentum</i> Moench) REFINADA E DE GRÃO INTEIRO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA FARINHA DE TRIGO (<i>Triticum aestivum</i> L.).....	78
Resumo.....	79
Abstract.....	79
1 INTRODUÇÃO.....	80
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
2.1 Material.....	81
2.2 Métodos.....	82
2.2.1 Teores e índice de glúten.....	82

2.2.2 Atividade diastásica.....	82
2.2.3 Propriedades farinográficas.....	82
2.2.4 Propriedades de pasta (viscoamilográficas).....	82
2.2.5 Propriedades termomecânicas em Mixolab™.....	83
2.2.6 Propriedades extensográficas.....	83
2.2.7 Propriedades alveográficas.....	83
2.2.8 Análise estatística.....	83
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4 CONCLUSÕES.....	91
Referências.....	91
ARTIGO 3 - QUALIDADE TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃES DE FORMA ELABORADOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO.....	94
Resumo.....	95
Abstract.....	96
1 INTRODUÇÃO.....	97
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	98
2.1 Material.....	98
2.2 Métodos.....	99
2.2.1 Elaboração dos pães.....	99
2.2.2 Caracterização tecnológica dos pães.....	99
2.2.2.1 Volume específico.....	99
2.2.2.2 Cor instrumental do miolo.....	100
2.2.2.3 Umidade do miolo e da crosta.....	100
2.2.2.4 Atividade de água do miolo e da crosta.....	100
2.2.2.5 Firmeza do miolo.....	100
2.2.3 Caracterização nutricional dos pães.....	100
2.2.3.1 Fibra Alimentar.....	100
2.2.3.2 Digestibilidade <i>in vitro</i> do amido.....	101
2.2.3.3 Teores e bioacessibilidade de minerais.....	102
2.2.3.4 Teores de rutina e quercetina durante o processamento.....	102
2.2.3.4.1 Extração de rutina e quercetina.....	102

2.2.3.4.2 Quantificação de rutina e quercetina.....	102
2.2.5 Análise sensorial.....	103
2.2.6 Análise estatística.....	103
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4 CONCLUSÃO.....	118
Referências.....	118
ARTIGO 4 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃO SEM GLÚTEN ELABORADO COM FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO.....	123
Resumo.....	124
Abstract.....	125
1 INTRODUÇÃO.....	126
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	127
2.1 Material.....	127
2.2 Métodos.....	128
2.2.1 Propriedades de pasta.....	128
2.2.2 Propriedades térmicas.....	128
2.2.3 Propriedades termomecânicas.....	128
2.2.4 Elaboração dos pães sem glúten.....	129
2.2.5 Caracterização tecnológica dos pães.....	130
2.2.6. Análise sensorial.....	131
2.2.7. Extração e quantificação de rutina e quercetina.....	131
2.2.8 Extração e quantificação dos compostos fenólicos totais e determinação da capacidade antioxidante.....	132
2.2.9 Determinação da digestibilidade das proteínas <i>in vitro</i> (IVPD).....	133
2.2.10 Digestibilidade <i>in vitro</i> do amido.....	133
2.2.11 Fibra Alimentar.....	134
2.2.12 Análise Estatística.....	134
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	134
4 CONCLUSÕES.....	147
Referências.....	148
DISCUSSÃO GERAL.....	153
CONCLUSÃO GERAL.....	174

REFERÊNCIAS.....	177
APÊNDICES.....	195
ANEXOS.....	204

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench), pertence à família das Polygonaceae, e é um pseudocereal que apesar do nome, não apresenta nenhum parentesco com o trigo comum (*Triticum aestivum* L.). O trigo sarraceno não apresenta as proteínas formadoras da rede de glúten; além disso, os grãos são nutricionalmente conhecidos por apresentarem proteínas, carboidratos, minerais (ferro, zinco e magnésio), vitaminas do complexo B e compostos fenólicos, sendo o principal destino dos grãos a produção de farinha. Com a utilização de grãos inteiros para a produção da farinha há um grande aumento da proporção de fibras e compostos fenólicos, quando comparada à farinha refinada.

Os compostos fenólicos têm estado em evidência em investigações científicas, com muitos estudos que buscam matérias primas que possam trazer os benefícios destes compostos ao produto final, o que destaca o trigo sarraceno como matéria prima. Os compostos fenólicos majoritários do trigo sarraceno estão dispostos principalmente nas partes mais externas do grão, no entanto, também são encontrados compostos distribuídos ao longo de todo o grão, sendo os principais a rutina e a quercetina.

O trigo sarraceno, além de poder ser uma alternativa para o enriquecimento nutricional de formulações por conter proteínas de alto valor biológico, fibras, vitaminas, minerais e principalmente compostos antioxidantes, também é uma opção para a elaboração de alimentos sem glúten, por não conter este componente. Entretanto, o desenvolvimento de produtos de panificação incorporados de farinhas sem glúten pode acarretar em inúmeros defeitos tecnológicos na qualidade do produto final, como baixo volume, maior firmeza, interferência na cor e alterações de sabor e aroma. A incorporação desse tipo de matéria prima pode provocar alterações nas características da massa de pão, influenciando no comportamento de mistura, de fermentação e de forneamento das massas, tendo efeitos de extrema importância sobre os produtos finais.

Diante disso, este estudo teve como objetivo avaliar a utilização de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães de forma convencionais e sem glúten, com o intuito não só de enriquecer as formulações convencionais, mas também de propor uma nova alternativa aos consumidores portadores de doença celíaca.

Para isto, esta Tese de Doutorado foi dividida em cinco partes: uma **Revisão Bibliográfica**, que traz uma pesquisa detalhada sobre a importância do glúten na panificação,

a dificuldade de elaboração de produtos sem glúten e as principais alternativas de substituição ao glúten, e quatro artigos científicos cujo conteúdo está sintetizado a seguir.

O **Artigo 1** teve como objetivo testar a incorporação de 30, 45 e 60% de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em formulações de pães de forma convencionais, avaliando a sua interferência na qualidade tecnológica dos pães formulados e a sua contribuição nutricional, sendo um pré-teste para os estudos subsequentes.

No **Artigo 2**, estudaram-se as propriedades reológicas da substituição parcial da farinha de trigo por 30 e 45% de farinha de trigo sarraceno refinado e de grão inteiro, utilizando as análises convencionais de caracterização de farinhas (propriedades de pasta, farinográficas, extensográficas e alveográficas), e as propriedades termomecânicas em MixolabTM, correlacionando os resultados obtidos, e predizendo o comportamento dos *blends* no processo de panificação e no produto final.

No **Artigo 3**, previu-se a utilização de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães de forma nas proporções de 30 e 45% de substituição da farinha de trigo, avaliando suas características tecnológicas durante o armazenamento, sua aceitação sensorial e o acompanhamento dos teores de rutina e quercetina durante o processamento dos pães.

Por último, com o intuito de se desenvolver uma formulação sem glúten e ampliar a utilização da farinha de trigo sarraceno, o **Artigo 4** estudou a utilização da farinha de trigo sarraceno refinada na elaboração de pães sem glúten, com a incorporação de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro, avaliando sua qualidade tecnológica e nutricional. Propôs-se uma nova alternativa aos portadores da doença celíaca, através de pães sem glúten, enriquecidos nutricionalmente dos componentes oriundos do trigo sarraceno.

CAPÍTULO 1

GLUTEN-FREE BAKERY AND PASTA PRODUCTS

Autores: Brites, L.T.G.F.; Schmiele, M.; Steel, C.J.

Capítulo de livro aceito para publicação: Handbook of Food Bioengineering (I-XX) Multi-Volume – ELSEVIER. Volume 17. Alternative and replacement foods

CAPÍTULO 1

GLUTEN-FREE BAKERY AND PASTA PRODUCTS

Brites, L.T.G.F.¹; Schmiele, M.²; Steel, C.J.^{1*}

¹Department of Food Technology, School of Food Engineering, University of Campinas (UNICAMP) – Rua Monteiro Lobato, 80 – Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas, SP – Zip Code 13083-862 – Brazil;

²Institute of Science and Technology, Federal University of Jequitinhonha and Mucuri Valleys (UFVJM) - Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba – Diamantina, MG – Zip Code 39.100-000 – Brazil.

***Corresponding author. E-mail: steel@unicamp.br**

ABSTRACT

Wheat flour is the main ingredient in conventional bakery products such as breads, cakes, and biscuits, and also in pasta products, such as spaghetti and lasagna. What makes wheat flour unique is the presence of the gluten network forming proteins: glutenins and gliadins that, respectively, give wheat flour doughs elasticity and extensibility. These viscoelastic properties permit dough expansion and gas retention, giving final products their characteristic volume and soft texture in the case of bread; sheeting, volume and texture in the case of laminated and fermented biscuits such as cream-crackers; and format, firmness and cohesiveness in the case of pasta. However, celiac disease (gluten intolerance) is a reality in our present society, with celiac patients corresponding to around 1 % of the population. For these individuals, the only treatment to their disease is to avoid gluten in their diets. Therefore, bakery scientists have been working hard to provide alternatives for this segment of the population, developing a range of gluten-free bakery and pasta products. For some products, such as bread and pasta, where the gluten network has greater importance, the challenge is greater than for cakes and some kinds of biscuits. This chapter will review the scientific and technological literature to give examples of what has been developed recently around the world regarding these 4 product classes, giving researchers and food manufacturers a starting point for the development of such important alternative foods.

Key words: celiac disease, gluten-free, bakery products, bread, cakes, biscuits, pasta products, spaghetti, lasagna.

1 INTRODUCTION

1.1 THE IMPORTANCE OF GLUTEN-FREE PRODUCTS

Celiac disease is defined as an immune-mediated enteropathy induced by exposure to dietary gluten. In wheat, the gliadin fraction is the causative agent of celiac disease, together with prolamins from rye (secalin), oat (avenin), and barley (hordein) (Holtmeier and Caspary, 2006). Gluten intolerance causes an inflammation of the small intestine, leading to poor absorption of various nutrients, particularly minerals and vitamins. The treatment given is a permanent gluten-free diet that leads to the recovery of the intestinal mucosa.

The formulation of gluten-free products in the food industry presents great challenges, since they must be produced without any contact with raw materials containing gluten, avoiding cross-contamination. In addition, gluten-free formulations should be robust enough to support the lack of gluten, a key component in the production the good quality bakery products (Arendt et al, 2002; Gallagher, Gormley and Arendt, 2004). The limited number of gluten-free products on the market reflects the difficulty of preparation and lack of awareness on the number of people who need these products. Many studies have been performed to find an alternative to gluten, which improves the structure, taste, acceptability, and shelf life of bakery products (Alvarenga et al, 2011) and pasta products.

1.2 THE GLUTEN NETWORK IN BAKERY AND PASTA PRODUCTS

Most baked goods (breads, cakes and biscuits) and pasta (spaghetti, lasagna, noodles, vermicelli, etc.) are made from wheat flour. The proteins from common wheat (*Triticum aestivum* L.) can be divided into two groups. The first is formed by albumins and globulins (15 % of total proteins, called water-soluble proteins) and the second by gliadin (prolamin) and glutenin (glutelin). These last two are known the storage proteins in wheat, and account for 85 % of the total protein content. They are water-insoluble proteins (Gujral and Rosell, 2004) or gluten network forming proteins.

During breadmaking, under appropriate conditions of mixing and dough development, gliadin and glutenin form a viscoelastic network called the gluten network. The gluten network is the main determinant of dough properties prepared with good quality wheat flour, with gas retaining properties, resulting in desirable loaf volume and crumb structure, which are important characteristics for bread texture (Pomeranz, 1988).

Pasta is produced by hydration of flour, followed by cold extrusion or lamination in cylinders, with the development of the gluten network. This is essential for dough elasticity

and retention of the starch granules, resulting in a firm, cohesive structure, with minimum cooking losses (Kruger, Matsuo and Dick, 1998; Kill and Turnbull, 2001).

For the production of biscuits, gluten extensibility is the more important rheological parameter, which is predominant in weak flour, once the dough must be extensible enough to be stretched and not deform during stamping, since the biscuits must remain unchanged after this stage. Thus, the formation of the gluten network is not essential in molded or deposited biscuits. However, in some types of laminated products such as crackers, the gluten network is formed in the laminating step, necessary for product structure and crispness (Chevallier et al, 2000).

2 GLUTEN-FREE BREADS

2.1 DEFINITION OF BREAD

Bread is one of the oldest foods in the world, and most consumed by different ethnic groups, being described as a fermented product made primarily from wheat flour, yeast (*Saccharomyces cerevisiae*), water and salt. The manufacturing process usually involves mixing, dough division, rounding, modeling (depending on the type of bread), proofing (fermentation), baking, cooling, and packaging. Breads may contain other ingredients such as sugar, fat, powdered milk and eggs, to confer flavor and desirable characteristics, besides additives and processing aids. Traditional breads usually have good specific volume, softness, uniform alveoli and defined crust, and golden color (Cauvain, 2015).

2.2 STRATEGIES FOR THE DEVELOPMENT OF GLUTEN-FREE BREADS

The development of gluten-free breads has attracted great attention worldwide due to a better diagnosis of the celiac disease. The growth of the market, either optional or mandatory (celiac disease), has increased research involving the development of gluten-free breads, always seeking products with quality similar to the conventional ones (Demirkesen et al, 2014; Alencar et al, 2015).

The absence of gluten in products results in a liquid batter, rather than a cohesive dough, with various post-baking quality defects such as low volume, distinctive flavor due to the incorporation of starches, and fast staling, especially when compared to wheat-based products (Demirkesen et al, 2010b).

Gluten-free doughs are more fluid due to the presence of more than 70 % water (flour basis) in the formulation, since dough structure is mainly given by starch gelatinization. Flours and starches used in these formulations have low amounts of proteins to be hydrated,

leading to viscous, flowable doughs similar to cake batters (Hager and Arendt, 2013). The rheology of gluten-free dough is mainly a result of the raw materials used as the basis of the formulation (flours and/or starches) and the hydrocolloids added. These ingredients have a great impact on the mechanical behavior of the dough and on fermentation. The addition of other ingredients such as proteins, enzymes, emulsifying agents and nutritional supplements may also influence this behavior (Demirkesen et al, 2010a).

Thus, the manufacturing of gluten-free breads is different to the traditional manufacturing process, once the rounding and modeling steps are excluded (Figure 1). Another differential in the production of gluten-free breads is the extinction of the precise dough development time (needed for gluten network development) that is controlled during mixing of conventional breads. For gluten-free breads, the mixing and beating time are predetermined and fixed for the formulations. The great difference in processing of gluten-free breads led to the development of a range of ingredients and additives, known as technological enhancers. In the literature, these ingredients have been reported as auxiliary in building up network structures that allow baking and fermentation steps, giving the gluten-free breads a technologically acceptable quality, with higher volumes, uniform color, lower staling rate, improved nutritional quality, and reduced fat (de la Hera, Rosell and Gomez, 2014; Mir, Gul and Riar, 2016).

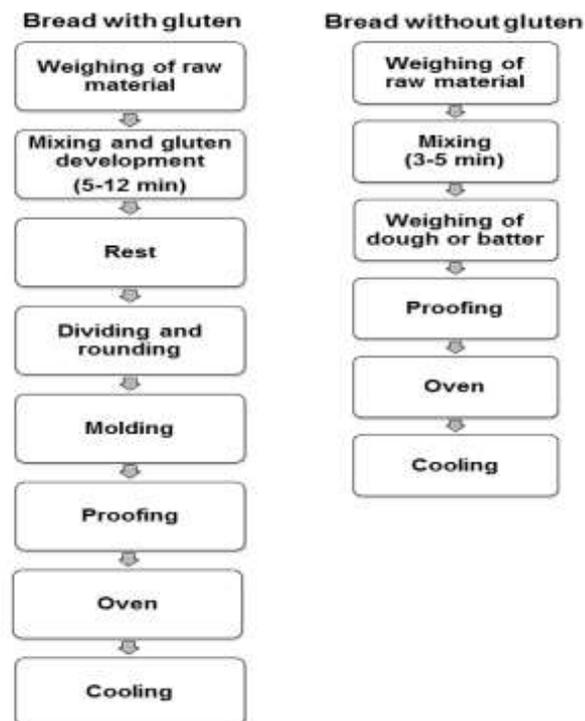


Figure 1. Flow diagram of bread production: with gluten (left) and gluten-free (right)

2.2.1 Flours and starches used in gluten-free breads

Several ingredients have been combined and tested as alternatives to wheat flour in an attempt to obtain gluten-free breads with structure, taste, and shelf life close to gluten-containing breads.

Conventional breads are traditionally made from wheat flour, although flours from other cereals, such as rye, or maize can also be used (Bukša, Nowotna and Ziobro, 2015; Han et al, 2012; Pinheiro et al, 2013). In the preparation of gluten-free doughs, prolonged mixing is not essential, which is usually necessary to hydrate and develop the protein network. In contrast, higher amounts of water are needed, since water must be available for starch gelatinization during the baking step, which is responsible for most of the bread structure (Renzetti, Bello and Arendt, 2008; Witzak et al, 2012). Thus, besides the search for alternative flours, there is a great search for ingredients that can help in the formation of a gluten-free structure (Furlán, Padilla and Campderrós, 2015).

Most gluten-free breads are made from native and/or modified starches mixed with other hydrocolloids. Various ingredients are being used in the development of breads without gluten, in order to mimic the viscoelastic properties of conventional doughs with gluten, and consequently improve the final products (Gao et al, 2016).

One of the most used raw materials in the formulation of gluten-free breads is rice flour, due to its mild flavor, light color, hypoallergenic properties, easily digestible carbohydrates, and low levels of sodium (Rosell and Marco, 2008).

However, the characteristics of breads made from rice flour depend on its physicochemical properties and technological functionality, which are highly variable because they are influenced by the variety of rice, flour particle size, processing conditions, and chemical composition (Torbica, Hadnadev and Hadnadev, 2012).

Cornejo and Rosell (2015) studied the potential of gluten-free bakery using six different varieties of long rice, and observed differences in quality attributes of bread, such as color, texture, and specific volume.

Morais, Cruz and Bolini (2013) studied the formulation of gluten-free breads made from rice flour with replacement of sucrose (1.3 %) by sweeteners and prebiotics: sucralose (0.16 %), fructose (0.75 %), stevia (0.25 %), fructooligosaccharides, FOS (0.75 %) and inulin (0.75 %). The authors noted that the formulation prepared with sucrose and FOS had higher specific volume and lower hardness, elasticity, and chewiness, and was better accepted by celiac consumers with respect to flavor and sweetness intensity.

Another raw material widely used in the global search of gluten-free breads is starch, and corn, potato, and cassava starches are the most used. Starch gelatinization during the baking step is crucial for gluten-free breads, and the influence of the conditions set in the oven depends mainly on the type and morphological characteristics of the starch used. Another important factor that can modify starch properties is the availability of water – when reduced, starch gelatinization is delayed – if there is more free water, the process is carried out quickly. However, it may affect gelling and starch retrogradation after cooling. Starch plays an important role as the matrix of these products, allowing the retention of carbon dioxide that permits the expansion of the air cells, avoiding coalescence during growth, and accounting for the stabilization of the final structure, after cooling (Houben, Hochstotter and Becker, 2012).

Gluten-free breads based on starches have their quality determined by the technological characterization of the starch used, by parameters such as gelatinization temperature, paste viscosity, solubility, retrogradation tendency, amylose capacity to form complexes with lipids and emulsifiers, among others. The origin, type of starch, and granule size have a direct influence on the dough, affecting mainly water retention, structure, and taste of gluten-free breads (Witczak et al, 2016).

Sanchez, Osella and de la Torre (2002) studied the optimization of gluten-free breads made from rice flour, corn starch, and cassava starch, and found that breads containing higher proportions of corn starch exhibited higher volumes when compared to those made from cassava starch. However, major defects in crumb structure, such as holes, were observed, so that the optimum point of the study for the development of high-quality gluten-free breads was a mixture containing rice flour (17.2 %), corn starch (74.2 %), and cassava starch (8.6 %).

Capriles and Arêas (2013) evaluated the effect of increasing levels of prebiotics, inulin-type fructans (0, 4, 8, 10, and 12 %), in gluten-free breads made from rice flour and potato starch, and observed that the prebiotics increased gas retention during baking and improved the structure of the breads, generating better quality final products, and collaborating with higher specific volume, and the addition of 12 % inulin-type fructans contributed to 4 g fructan/portion (50 g) of bread.

In recent years, studies on gluten-free breads with different approaches have been performed. Studies on naturally gluten-free flours, such as quinoa, amaranth, chickpeas, soy, buckwheat, and sorghum (Nicolae, Radu and Belc, 2016; Alencar et al, 2015; Aguilar et al, 2015; Miñarro et al, 2012; Costantini et al, 2014; Marston, Khouryieh and Aramouni, 2016)

and starches from plant origin (Mohammadi et al, 2015; Matos and Rosell 2013; Onyango et al, 2011) have been found in literature.

In gluten-free formulations, the lack of dough elasticity gives rise to a reduced stability of gas cells during fermentation and baking steps, limiting the volume of gluten-free breads. Therefore, volume has been reported in the literature as a quality measure, since these products often have small volumes, and consumers are more attracted by rolls and loaves with greater volumes (Hager and Arendt 2013; Costantini et al, 2014).

According to Wronkowska, Haros and Soral-Śmietana (2013) and Gao et al (2016), bread texture during shelf life is an important characteristic of the technological quality of gluten-free breads, since most formulations include a large proportion of starch, with an increase in hardness during storage, due to the interaction between starch molecules (retrogradation), which tend to re-associate after baking and cooling steps.

In addition to bread technological quality, studies have focused on the use of nutritionally rich raw materials with good availability of polysaccharides and proteins, to increase dough consistency, making it more viscous (Houben, Hochstotter and Becker, 2012).

As reported by Elgeti et al (2014), dough containing flours that provide higher viscosities generate gluten-free breads with higher volumes and, consequently, better sensory acceptance. Pseudocereals such as quinoa (*Chenopodium quinoa*), amaranth (*Amaranthus cruentus*), and buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) are promising alternatives, as they may contribute to crumb structure, porosity and alveoli formation, and lower hardness of gluten-free breads. Flour made from these grains can reduce water loss due to their high water retention capacity, with swelling of starch granules (Tsatsaragkou, Protonotariou and Mandala, 2016). Another factor that draws attention to research on these grains is their nutritional benefits. According to the United States Department of Agriculture (USDA) Nutrient Database (2015), quinoa has 14.12 % protein, 6.07 % total lipids, 64.16 % carbohydrates, and 7 % dietary fiber, while amaranth has 13.56 % protein, 7.02 % total lipids, 65.25 % carbohydrates, and 6.7 % dietary fiber, in addition to essential vitamins and minerals. Buckwheat, besides its rich composition of vitamins and minerals, with 13.25 % protein, 3.4 % lipids, 71.50 % carbohydrates, and 10 % dietary fiber (USDA, 2015), has been attracting attention because of the wide variety of phenolic compounds, which are associated with the reduction of many chronic degenerative and neurodegenerative diseases and cholesterol levels (Inglett et al, 2011; Sedej et al, 2012).

Turkut et al (2016) evaluated the incorporation of quinoa flour (12.5, 25.0, 37.5 and 50.0 %) in gluten-free breads made from rice flour and potato starch, and concluded that

quinoa flour improved the technological properties of breads, increasing dough viscosity due to the higher soluble fiber ratio, compensating for the loss of structure associated with the lack of gluten.

Mariotti, Pagano and Lucisano (2013) assessed the behavior of buckwheat, on the stabilization of gluten-free dough, measured by the development of gas retention during fermentation, due to water retention capacity of buckwheat flour and its dietary fiber, as compared to corn starch commonly used in gluten-free formulations. Ingredients with higher water retention capacity lead to an increase in dough viscosity, which is a key point for the preparation of gluten-free breads with an acceptable specific volume and crumb softness. Another factor that contributes to the softness of gluten-free breads made from pseudocereal flours, especially whole grain, is the presence of natural emulsifiers. Emulsifiers form complexes with amylose, limiting the swelling of starch granules during baking and the leaching of amylose, reducing starch retrogradation, and thus hardening of bread crumb during storage (Wronkowska, Haros and Soral-Śmietana, 2013).

Another possible alternative for improving the quality of gluten-free breads is the use of modified starches. Pongjaruvat et al (2014) evaluated the use of pre-gelatinized cassava starch (10, 20, 30 %) in gluten-free rice-based breads, and observed that the use of 10 % pre-gelatinized starch improved resistance during mixing, allowing for better expansion of the gas cells during baking, besides increasing the specific volume of breads and decreasing hardness of bread crumb.

Krupa et al (2010) used native and hydrothermally treated bean starch (beans treated at 121 °C/16 min by autoclaving) in gluten-free breads made from maize starch and potato starch. The authors found that the addition of 10 % modified starch reduced crumb hardness, making it more homogeneous, although reducing bread specific volume.

Ziobro et al (2012) evaluated the effect of three types of maize starch, high amylose content, acetylated distarch adipate and hydroxypropyl distarch phosphate (5, 10, and 15 % for each one) in gluten-free breads. The authors found that the chemically modified starches yielded an increase in dough volume, followed by the reduction of both the size of gas cells and hardness. The presence of these modified starches stabilized bread structure, reducing the retrogradation tendency (staling). However, the addition of starch with high amylose content deteriorated bread structure and crumb texture, negatively affecting the final quality of the product.

2.2.2 Protein ingredients used in gluten-free breads

The use of protein sources in gluten-free formulations may contribute to dough viscosity and formation and stabilization of gas cells formed by thermal coagulation during baking, assisting in bread volume and texture (Nozawa, Ito and Arai, 2016).

Dairy ingredients such as caseinate, milk powder and whey, and various protein sources such as egg, legumes, and milk protein isolate can also be used, once these protein ingredients can also contribute nutritionally, besides acting as good structurers and assisting in taste, acceptability, and shelf-life of gluten-free breads (Blanco et al, 2011).

Moore et al (2004) studied two gluten-free bread formulations, one made with maize starch, rice flour, and soy flour, and another with the addition of protein-rich ingredients, made from whole rice flour, skimmed milk powder, egg, potato starch, maize starch, and soybean meal. The authors found that all gluten-free breads showed brittle texture after two days of storage; however, the milk-based formulations presented less changes in texture, probably due to the protein structures formed, since the formation of a protein phase is very important for improving the quality of gluten-free breads.

Nozawa, Ito and Arai (2016) evaluated the effect of ovalbumin (0.625; 1.25; 2.5; 5 %) in gluten-free breads based on rice flour and soy milk, and observed that the addition of 1.25 % ovalbumin prevented the formation of very large gas cells, which form a hollow in gluten-free breads, and levels above 2.5 % increased the specific volume. According to the authors, this behavior was due to the greater dough viscosity, caused by interactions between globulins present in soymilk and ovalbumin. However, the authors also reported that the level of 1.25 % ovalbumin was ideal for the production of gluten-free breads made from rice flour, as formulations with higher levels presented a hard crumb.

Crockett, Ie and Vodovotz (2011) studied the effects of soy proteins (1, 2, and 3 %) and egg white powder (5, 10, and 15 %) in bread formulations made from rice flour and cassava starch with HPMC (hydroxypropyl methylcellulose), and found that the addition of 5 and 10 % egg white powder reduced dough stability measured in a rheometer, while the addition of 15 % improved stability and volume of breads. Although the addition of up to 2 % soy protein did not interfere with the specific volume, 3 % addition led to a decrease in bread volume.

Furlán, Padilla and Campderrós (2015) evaluated the quality of gluten-free breads made from rice flour containing bovine plasma protein concentrate at levels of 0.5, 1.5, 2.5, and 3.5 %, and found that air cells were smaller and more homogeneous, improving bread texture, with hardness close to that found in gluten containing breads. Bread specific volume

was increased with the increased concentration of proteins, and the bread with addition of 3.5 % protein exhibited higher volume. The authors reported no differences in the sensory properties of breads when compared to the control bread made from rice flour, even at the highest protein levels.

2.2.3 Hydrocolloids used in gluten-free breads

Food hydrocolloids consist of a wide range of materials from algae (carrageenans and alginates), bacteria (xanthan gum), citrus and apples (pectin), seed extracts (guar gum and locust bean gum), plant exudates (gum Arabic), cellulose derivatives (CMC, HPMC and microcrystalline cellulose), etc. Hydrocolloids have in common the fact that they are high molecular weight molecules (usually carbohydrates) with great capacity to retain water. Some form gels in special conditions, others only increase the viscosity of aqueous systems (Glicksman, 1979).

In gluten-free breads, hydrocolloids are used to simulate the formation of the gluten network due to their property of changing dough characteristics. Dough viscoelastic properties are enhanced by the viscoelastic properties of the polysaccharide chains in an aqueous medium. This effect depends on the structure and conformation of the polysaccharide chain of the hydrocolloid, which will determine the intermolecular associations (cross-links and entanglements) (Tsatsaragkou, Protonotariou and Mandala, 2016).

The addition of hydrocolloids in gluten-free doughs leads to an increase in viscosity due to their water holding capacity, besides improving the development and gas retention during fermentation. Some cellulose derivatives contain hydrophobic groups, which have affinity for the non-polar phase of the dough and, consequently, result in an interfacial activity within the limits of the gas cells forming a network during baking. The formation of this network results in an increase in dough viscosity, expanding cell walls, leading to further increases in bread volume (Sabanis and Tzia, 2010; Mir, Gul and Riar, 2016).

Microcrystalline cellulose (MCC), carboxymethylcellulose (CMC), methylcellulose (MC), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), and hydroxypropylcellulose (HPC) are examples of hydrocolloid cellulose derivatives widely studied in gluten-free baked goods. Other hydrocolloids include guar gum, k-carrageenan, alginate, xanthan gum, and pectin, which have similar mechanisms of action in the dough during baking, but with less intensity when compared to cellulose derivatives (Matos and Rosell 2013; Demirkesen et al, 2014).

Peressini, Pin and Sensidoni (2011) investigated the effect of the addition of xanthan gum and propylene glycol alginate at levels of 0.5 to 1.5 % in gluten-free formulations made

from rice flour and buckwheat flour, and observed that both hydrocolloids affected starch retrogradation during storage, and breads with the addition of alginate showed higher specific volume and lower firmness, when a higher percentage of the hydrocolloid was used in the formulations.

Hage and Arendt (2013) studied the incorporation of up to 2 % HPMC and xanthan gum, calculated using the response surface methodology, in gluten-free formulations, varying flour basis and water (rice flour - 120 to 130 %, buckwheat flour - 85 to 95 %, corn flour - 90 to 100 %, and *teff* flour - 95 and 105 %). The authors reported that the effects on volume and crumb firmness varied according to the raw material used as a base, and the HPMC had a positive effect on the volume of bread prepared with corn flour and *teff* flour, and a negative effect on the bread made from rice flour. No significant effects of buckwheat flour with HPMC were observed on breads specific volume, however lower hardness was observed in the bread crumb. But, for all the doughs with HPMC, a greater amount of water for the mixture was necessary. In contrast, no significant effect on bread volume was observed for xanthan gum, which decreased crumb hardness only for the bread made from corn flour.

2.2.4 Enzymes used in gluten-free breads

Enzymes have been widely used to improve the quality of gluten-free products. Depending on their activity, the enzymes can act in enhancing the protein network, reducing starch retrogradation, and increasing crumb softness and shelf life. Cyclodextrin glycosyltransferase enzyme (CGTase, EC.2.4.1.19), transglutaminase (TG, EC. 2.3.2.13) and glucose oxidase (GO, EC. 1.1.3.4) are some of the most used enzymes in gluten-free formulations (Houben, Hochstotter and Becker, 2012).

Cyclodextrin glycosyltransferase (CGTase) acts on the cleavage of the α 1-4 bonds of starch molecules (amylose and amylopectin), by cyclizing the resulting fragments that can form complexes with lipids and hydrophobic proteins, which emulsify the gluten-free dough, improving gas retention during fermentation, and crumb structure (Gujral et al, 2003).

Transglutaminase used in breadmaking catalyzes polymerization reactions and cross-linking between the proteins. Its performance depends mainly on the accessibility to the glutamine and lysine residues of proteins. Mohammadi et al (2015) investigated the use of microbial transglutaminase (0.1 to 10 u.g⁻¹) in gluten-free formulations made from rice flour, soy flour, maize starch, and guar gum, and found that the addition of 10 u.g⁻¹ enzyme resulted in higher stability and better mixing of the dough structure after the beating step, and

contributed positively to bread moisture after baking, increasing yield, and contributing to lower firmness during the three days of storage.

Pongjaruvat et al (2014) investigated the improvement of the quality of gluten-free breads made from rice flour and pre-gelatinized starch with the addition of transglutaminase (TGase). The authors observed that the addition of 0.1 and 1 % (flour basis) TGase increased the specific volume and decreased the hardness of breads, due to the development of a protein network. However, the stability of the protein network depends on the flour used in the formulation and the thermal stability of its proteins.

The enzyme glucose oxidase (GO) catalyzes the β -D-glucose oxidation reactions to D-gluconolactone or D-gluconic acid and hydrogen peroxide. The latter acts as an oxidizing agent, and interacts with reactive thiol groups of proteins to form disulfide bonds (important in gluten-containing breads) and stabilizes the dough structure. The GO can also act in other interactions, assisting in the crumb structure and volume of gluten-free breads (Renzetti et al, 2010).

In the study of Gujral and Rosell (2004), with rice flour, HPMC and the addition of glucose oxidase (0.01 to 0.03 % flour basis), the authors stressed that the enzyme induces the cross-linking of the rice flour proteins, improving elasticity and viscosity of the dough, requiring lower levels of HPMC to elaborate breads without gluten. Palabiyik et al (2016) studied different concentrations (0, 1, 3, 5, and 10 g/10 kg flour) of fungal α -amylase, esterase, hemicellulase, glucose oxidase, and transglutaminase on pasting properties of rice, corn, and buckwheat flours, and observed that only fungal α -amylase affected the pasting properties of gluten-free flours, once starch is the most abundant molecule. The authors suggested that enzymes can contribute to gluten-free formulations, but a given enzyme will only work on a certain substrate, such as various protein sources and whole grain flours.

2.2.5 Emulsifiers used in gluten-free breads

Emulsifiers are used in bakery products due to their ability to interact with different dough components, strengthening the gluten network and producing softer crumbs. These compounds have hydrophilic and hydrophobic moieties, allowing interaction between the immiscible phases, reducing the surface tension and enabling the formation of a more stable dough (Gomez et al, 2004; Aguilar et al, 2015).

Among the emulsifiers, lecithin, diacetyl tartaric acid esters of mono- and diglycerides (DATEM), distilled monoglycerides, and stearyl-2-lactyl sodium lactate (SSL) have been incorporated into gluten-free formulations with the aim of strengthening the dough and

providing softness to the bread crumb, besides assisting in water retention and lower retrograded amylopectin, thus contributing to the shelf-life of the products (Onyango, Unbehend and Lindhauer, 2009; Purhagen, Sjöo and Eliasson, 2012).

Demirkesen et al (2010b) studied gluten-free formulations made from rice flour and different hydrocolloids (guar gum, locust bean gum (LBG), xanthan gum, HPMC, and pectin) mixed with Purawave emulsifiers (consisting of lecithin, soy protein, mono- and diglycerides, and plant gums), and DATEM (0.5 % emulsifiers). The authors reported that the addition of Purawave led to lower consistency and viscoelastic mode of the dough, which were related to hardness of bread, when compared to samples containing DATEM. However, doughs with DATEM had a significant improvement in bread specific volume regardless of the hydrocolloid used.

Nunes et al (2009) studied the hardness of gluten-free bread crumb prepared with rice flour and potato starch, and different emulsifiers (0.1, 0.3, and 0.5 % soybean lecithin; 0.3, 0.45, and 0.6 % DATEM; 0.3, 0.65, and 1 % distilled monoglycerides; 0.3, 0.4, and 0.5 % SSL), and found no difference in hardness of the crumb on the day of production, with a greater contribution of SSL to prevent bread staling during storage (2 and 5 days). Furthermore, both emulsifiers soybean lecithin and DATEM contributed to the size and distribution of crumb air cells.

However, according to Sciarini et al (2012), the effect of hydrocolloids, emulsifiers, and processing aids, such as enzymes, in gluten-free bread formulations depends directly on the raw material used as a base, and simple variables including protein and fat, protein source, characteristics of the starch granules, and amount of water available in the system may favor the effect of each additive.

In summary, it is worth emphasizing that the use of macromolecules (starches, proteins, and hydrocolloids), additives, and processing aids bring important benefits to gluten-free bakery technology. Understanding the physical and/or chemical interactions between these components is a new challenge, aimed to identify the effects of these components as mimetics of the gluten network. Furthermore, the use of whole ingredients with health claims mainly by the presence of bioactive compounds is presented as a major trend in gluten-free products.

Figure 2 presents examples of gluten-free breads purchased from the market (*) and from our studies (**).

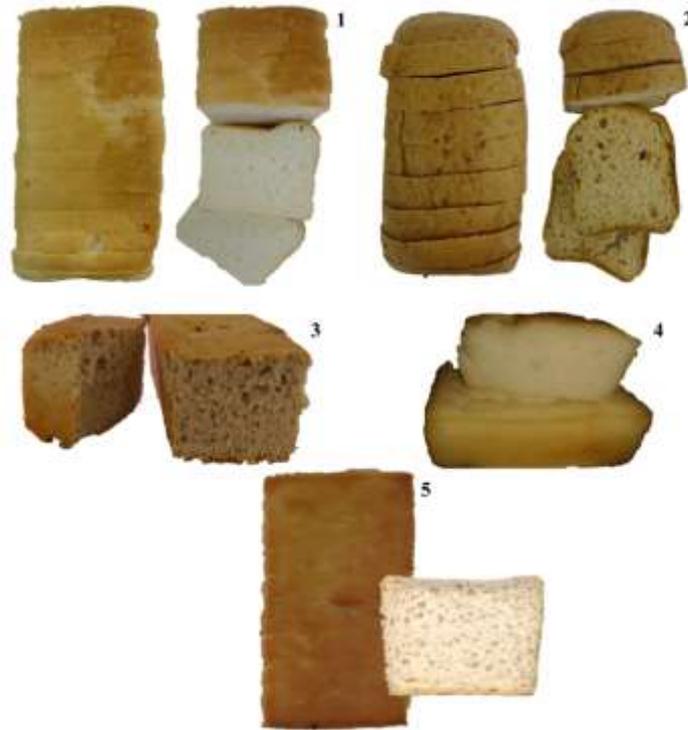


Figure 2. Gluten-free breads: modified starch (1*), multigrain (2*), buckwheat flour (3**), rice flour plus cassava starch (4**), and rice flour plus phosphated cassava and corn starches (5**)

3 GLUTEN-FREE CAKES

3.1 DEFINITION OF CAKES

Cakes can be considered specialty bakery products often consumed as desserts, snacks or at festive moments. They are characterized by a sweet taste, a short and tender texture and pleasant aroma and flavor. Formulations and end products vary, but wheat flour is usually the basic ingredient, although, in comparison to bread, they contain more shortening, sugar and eggs (Pylar and Gorton, 2009; Bennion and Bamford, 1997).

Cakes can be classified into two categories: shortened (pound cake, yellow cake, chocolate cake) or foamed (chiffon cake, angel food cake, sponge cake). What differentiate these two categories are the mechanisms involved to obtain aeration, structure, volume and texture. In the first, the fat-liquid emulsion formed during batter mixing is very important, whereas in the second it is the foaming and aerating properties of eggs (Conforti, 2006).

To produce good quality cakes, the choice of ingredients, adequate formulation balance and attention to mixing and baking steps is essential. Ingredients provide structure (flour and eggs), open it (sugar, fat and baking powder) and close it (liquids, i.e. water or

milk), affecting volume, shape and texture. The correct balance between ingredients that open and those that close structure is important (Bennion and Bamford, 1997).

Typical parameters assessed to evaluate cake quality include: (i) batter specific gravity, determined by dividing the weight of the cake batter by the weight of an equal volume of distilled water. This measurement indicates how much air is incorporated during mixing; (ii) specific volume, which is the volume of the cake (which can be determined by seed displacement or using apparatus such as the VolScan) divided by its weight; (iii) volume, symmetry and uniformity indices, determined by using a plastic measuring template, according to the American Association of Cereal Chemists International (AACCI) method 10-91.01; (iv) crumb moisture content, evaluated through AACCI method 44-15.02; (v) crumb water activity, measured using apparatus such as the Aqualab; (vi) crumb instrumental texture (firmness), measured using a TA-XT2 texture analyzer; (vii) crumb instrumental color parameters (usually L^* , a^* and b^* , or L^* , C and h), measured using a colorimeter; and (viii) crumb gas cell structure, through image analysis (AACCI, 2010). And, of course, to complement all these instrumental analyses, sensory analysis (usually consumer acceptance tests) are essential.

Flour provides structure, texture and flavor to baked products. Crumb structure is formed by incorporation of air cells during mixing that will be imprisoned in the cake structure set in the oven by starch gelatinization and protein denaturation. The ideal wheat flour for cake making comes from soft wheat, with lower protein contents (around 8 %), yielding finer and softer crumb cakes. Gluten network formation is not essential for cake making, making it easier to develop gluten-free products.

3.2 STRATEGIES TO PRODUCE GLUTEN-FREE CAKES

The main strategies to produce gluten-free cakes are to substitute wheat flour by other non-gluten containing flours or starches, such as those from corn, rice, cassava or potato, either alone or in blends. Cereal flours from corn and rice contain starch and proteins, but these differ from wheat constituents, so they behave differently during processing and yield different characteristics to the final products. Starches from these cereals or from tubers (cassava and potato) also behave differently to wheat starch.

To try to produce cakes with quality characteristics more similar to those well known to the consumer (i.e. those made from wheat flour), resources such as the use of hydrocolloids (xanthan gum, guar gum), emulsifiers, enzymes or alternative treatments (ozonation, extrusion, dry heat treatment, roasting, etc.) have been tested. Alternative or non-conventional

raw materials such as sorghum, water chestnut, baru (Brazilian almond), broken beans, chia, azuki, quinoa and jambolan flours, may be used to enhance gluten-free cakes nutritional value and sensorial properties or to promote the use of these products. Incorporation of fibers and proteins are strategies that have also been evaluated to improve the nutritional value of gluten-free cakes.

Some interesting studies found in recent research will be summarized below, as alternatives for the manufacture of gluten-free cakes.

3.2.1 Ingredients used in gluten-free cakes

Rice is one of the most commonly used cereals for the development of gluten-free products. It is hypoallergenic, has a bland taste and is colorless, and contains low levels of prolamines (Sakac et al, 2011). However, the preparation of gluten-free products, of great relevance in the treatment of celiac disease, requires not only the replacement of wheat, oats, rye or barley flours and grains, but also the use of additives that can positively influence the viscoelasticity of dough and batter, especially gas retention and water absorption.

Matos, Sanz and Rosell (2014) assessed the role of proteins on the rheology and quality of wheat free muffins by using rice flour. Six rice based formulations were used: one without added protein (no-protein) and five with different protein sources: soy protein isolate (SPI), pea protein isolate (PPI), egg white protein (EWP), casein (C), and for comparison purposes vital wheat gluten (VWG) was included. Proteins effects were established by evaluating the rheological behavior of batters measuring the storage modulus (G') and the loss modulus (G''), and the technological characteristics of the muffins obtained (specific volume, color and texture). The overall results indicated that both the rheological properties of the batters and the technological characteristics of the muffins are determined by the presence and the type of protein used in the formulations. Therefore, the knowledge of the source of protein included in the formulation is fundamental to ensure the best quality of these products.

Ronda et al (2011) examined the effect of using different starch sources (rice, corn, potato and wheat) and protein types (soy protein isolate (SPI), wheat protein (WP)) at different percentages (0 %, 10 %, 20 %), on the rheological properties of batters (flow, viscoelastic and stickiness behavior) and on batter density and cake volume. They showed that the percentages of starches and proteins should be experimentally optimized in each case, as the same protein had different effects depending on the starch source used in the formula.

Gohara et al (2016) followed a 2^2 experimental design (two factors at two levels) with the central point in quintuplicate to investigate the influence of partially defatted chia (*Salvia*

hispanica L.) and azuki (*Vigna angularis*) flours on fatty acids composition and nutritional indices (n-3, polyunsaturated fatty acids (PUFA), polyunsaturated fatty acids/saturated fatty acids ratio (PUFA/SFA), IA: index of atherogenicity and IT: index of thrombogenicity) of gluten-free chocolate cakes. Chia and azuki flours were used at levels that ranged from 10 to 20 % substitution of rice flour. The authors concluded that the addition of chia flour can improve nutritional characteristics of foodstuffs such as bakery products, especially their lipid composition.

Pineli et al (2015) used partially defatted baru flour (PDBF), residue obtained from the oil extraction process from baru almonds, and xanthan gum (XG) to produce gluten-free cakes. Cakes were prepared with 100 % wheat flour (WF cake) and with 100 % PDBF and four different levels of XG (0 %=PDBF cake, 0.1 %=X1, 0.2 %=X2 and 0.3 %=X3 cakes), and evaluated for composition, antioxidants, moisture, specific volume, texture and sensory acceptance. PDBF cakes presented higher protein, lipid and antioxidant contents, lower carbohydrate content, and higher caloric value. They were rich in fiber, as well as iron, zinc and copper. Acceptance of all cakes was in the liking region of hedonic scale. The authors concluded that PDBF associated to XG is a feasible option to substitute WF in gluten-free cakes, improving their nutritional quality.

Singh et al (2015) prepared antioxidant-rich gluten-free eggless muffins from rice flour blended with varying amounts of jambolan fruit pulp (JFP) and xanthan gum (XG). Jambolan (*Syzygium cumini*) is a plant from the Myrtaceae family having origin in tropical Asia, specifically India. JFP was incorporated at levels of 0, 10, 20 and 30 g/100 g rice flour. The batters were evaluated for fundamental rheology, while muffins were analyzed for physicochemical (color, volume, water activity, total phenolic and flavonoid content), texture and sensory properties. XG improved muffin quality characteristics (appearance, specific volume and resilience). Sensory analyses revealed that JFP incorporation improved the consumer acceptability of the muffins. The results indicated that muffins with high sensory scores could be prepared by 30 g JFP and 0.5 g XG.

Mir, Gul and Riar (2015) prepared gluten-free cakes from two different varieties of water chestnut and different hydrocolloids (sodium alginate, guar gum and carboxymethylcellulose). They found that cakes prepared from Punjan water chestnut and guar gum (1 %) were more acceptable in terms of appearance, crust, crumb color, flavor and mouthfeel.

Gularte et al (2012) studied the effect of different fibers, added individually or in combination, to improve the functional properties of gluten-free layer cakes. Soluble (inulin

and guar gum) and insoluble (oat fiber) fibers were used to replace up to 20 % of rice flour in a gluten-free layer cake formulation. Enriched cakes significantly increased dietary fiber content (from < 2.0 % total dietary fiber in the control to approx. 8.0 % in samples with oat fiber alone or in combination with inulin or guar gum). Overall, the combination of oat fiber:inulin (15:5) resulted in better gluten-free cakes.

Tsatsaragkou, Papantoniou and Mandala (2015) added resistant starch (RS) to gluten-free cakes made from rice flour and tapioca starch and evaluated the effect on physical and sensorial properties. The concentration of 15 g of RS/100 g of flour blend yielded the highest specific volume. Cake crumb remained softer during storage in formulations with higher amounts of RS. All cakes were accepted, but those containing 20 g of RS/100 g of flour blend were preferred.

Marcet, Paredes and Díaz (2015) prepared and evaluated low-cholesterol gluten-free muffins using a low-cholesterol granular yolk fraction. Fresh whole egg yolk in the original recipe was replaced by the low-cholesterol granular yolk fraction. In addition to the control egg yolk recipe, three other formulations were elaborated: (i) egg yolk was completely substituted by its weight in fresh granules (100 % granules recipe); (ii) the granules were lyophilized (lyophilized recipe) and (iii) reconstituted before their use. In another preparation, to further reduce the cholesterol content, all the egg yolk was substituted by a lower amount of granules (60 % granules recipe). Batter rheological characterization at 25 °C showed that the viscoelastic properties of the recipes elaborated using 100 % egg yolk granules and whole egg yolk were similar. Rheological characterization at 100 °C was performed too and differences were observed, with variations in the strength of the interaction in the batter produced by the granular components. Texture profile analysis showed that all the recipes made using granules were harder than the one made with egg yolk.

3.2.2 Alternative treatments

Marston, Khouryieh and Aramouni (2016) subjected sorghum flour to different heat treatments and verified its functionality in gluten-free cake. The flour was put in a convection oven and subjected to dry-heat at two temperatures (95 °C and 125 °C) for 15, 30 and 45 min. The physicochemical and sensory properties of heat-treated, gluten-free cake were studied and compared with control cake (made with untreated sorghum flour). All cakes were baked according to AACCI high ratio white layer cake formulation and procedure, method 10-90.01 (AACCI, 2010). The control sorghum flour produced low volume cakes, with undesirable crumb properties, and dense texture. Flour heat treatment affected peak and final viscosity

measured in a Rapid Visco Analyser, which has an important role in final cake quality. Heating the flour at a higher temperature (125 °C) for 30 min produced cakes with the highest volume and a greater number of cells per slice area. Cakes made from this treatment were preferred to the control in the consumer evaluation.

Marston, Khouryieh and Aramouni (2015) treated commercially milled food-grade sorghum flour with ozone at a rate of 0.06 L/min for 15, 30 and 45 min and applied these flours in gluten-free breads and cakes. They noticed that the pH of ozone-treated flour decreased with the increase of exposure time. L^* (lightness) increased and b^* values (yellowness) decreased, showing that flour became lighter. Peak viscosity, cake volume, air cells per slice area, and crumb lightness increased with the increase of ozonation time from 0 to 45 min, while crumb firmness was reduced.

Gomes et al (2015) determined the physical and microbiological characteristics of extruded broken beans flour, in addition to developing mixtures for gluten-free cake with these flours, evaluating their technological and sensory quality. Gluten-free formulations were prepared with 45 %, 60 % and 75 % of extruded broken beans flour. Experimental cake mixes (CM) were obtained from the total substitution of WF with crude rice flour (CRF), corn starch (CS) and extruded broken bean flour (EBF). The use of extruded broken beans flour improved the water absorption and water solubility index of the mixtures for gluten-free cake, and reduced viscosity and retrogradation when compared to the standard formulation. All cakes were accepted (scores ≥ 7) for all the analyzed attributes. From technological and sensory perspectives, the development of gluten-free cake mixtures is feasible with up to 75 % of extruded broken beans.

Figure 3 presents examples of gluten-free cakes purchased from the market.

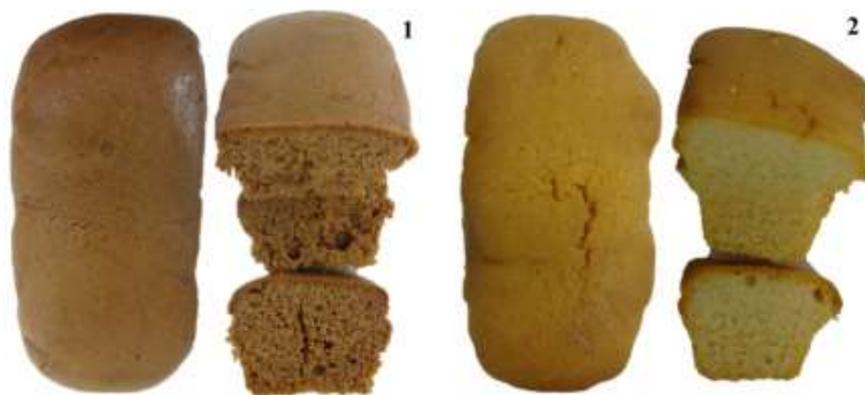


Figure 3. Gluten-free cakes: chocolate cake (1), and vanilla cake (2)

4 GLUTEN-FREE BISCUITS

Biscuits are cereal-derived products that differ from other products mainly due to their moisture content (1-5 %). Wheat flour, sugar, and fat are essential ingredients in the production of biscuits, but a wide variety of products can be obtained, according to the formulation and processing, crunchiness and texture/hardness characteristics, and molding. The differences in biscuit formulation and processing are directly related to dough consistency, which determines the formatting method, with distinct modeling and cutting, which can be wire cutting, rotary molding, depositing, or laminating. Regardless of the type of cut, dough should be sufficiently cohesive to ensure formatting (Chevallier et al, 2000). Hence, many difficulties may be encountered in the preparation of gluten-free biscuits, especially in relation to the type of biscuit to be produced.

Mert, Sahin and Sumnu (2015) prepared wafer-type gluten-free biscuits made from rice flour partially replaced by corn, buckwheat, and chestnut flours (80:20, 60:40, and 40:60 ratios, respectively), aimed to develop a formulation with texture characteristics similar to those produced with wheat flour. According to the authors, the formulation with 60:40 rice flour and buckwheat flour had consistency similar to the standard wafer with 100 % wheat flour, while the wafer containing only rice flour or mixtures of corn flour exhibited greater hardness in relation to the others.

Sarabhai and Prabhasankar (2015) studied the effect of whey proteins (5, 7.5, and 10 %) and potato starch (5 %) on gluten-free cookies made from Indian water chestnut, and observed that whey protein increased hardness and fracturability of the cookies, and the formulation containing 10 % protein was more accepted when compared to control biscuits made from wheat flour.

Kuar et al (2015) evaluated the addition of 1 % guar gum, acacia gum, xanthan gum, and tragacanth gum on the physicochemical and sensory characteristics of gluten-free biscuits made from buckwheat flour, and observed that the biscuits with gums had higher moisture content, larger diameter, greater thickness, and more resistance to fracture. However, better sensory acceptance was observed for the biscuits containing xanthan gum, with higher sensory scores for the attributes appearance, flavor, and overall acceptance.

Figure 4 presents examples of gluten-free biscuits purchased from the market.

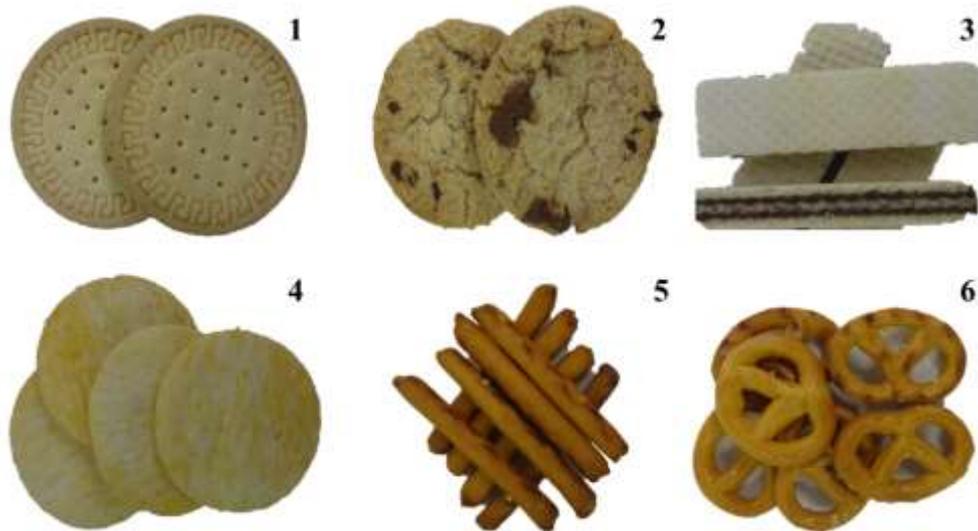


Figure 4. Gluten-free biscuits: rich tea biscuits (1), cookies (2), waffles (3), rice crackers (4), pretzel sticks (5), and pretzels (6)

5 GLUTEN-FREE PASTA PRODUCTS

Pasta products are among the cereal products most consumed worldwide, second only to breads. Pasta and noodles are traditionally made from wheat semolina or flour and water, being produced by hydration of the flour, followed by cold extrusion or lamination in cylinders, for developing the gluten network. The texture characteristics and cooking properties are important characteristics for the end product and are strongly related to the development of the gluten network. According to Hummel (1966), high quality wheat to produce pastas must provide specific aspects related to the final product. The loss of soluble solids should not exceed 6 %, the weight gain after cooking should duplicate and the volume of the pasta should increase 2-3 times.

For the preparation of gluten-free pasta, many difficulties are encountered due to the absence of gluten. Gluten-free pastas have less cohesive and more extensible texture when compared to gluten-containing pastas, and thus, many studies have been performed aimed at improving the characteristics of gluten-free pastas, mainly the texture quality (Bilgiçli, 2013; Ferreira et al, 2016).

Rice flour is one of the most used raw materials in the manufacture of gluten-free pastas; however, when this cereal flour is applied in pasta and noodle formulations, a low protein content and amino acid deficiency was obtained.

Other raw materials such as flours from legumes, pseudocereals, grains and starches have also been widely explored. There is also an extensive study on the addition of gluten mimetics such as protein ingredients, hydrocolloids, gums, and modified starches that can assist in the structuring of products.

Schmiele et al (2013) evaluated the texture of spaghetti made from rice flour, and obtained firmness of 4.99 N (considering the texture of 10 noodle threads analyzed at the same time). Then, rice flour was partially replaced by 17 % soy protein isolate, 15 % modified egg albumin, and 15 % pre-gelatinized rice flour, resulting in a protein-enriched, firmer pasta with an average value of 6.42 N, improving *al dente* texture, which is a desired characteristic in such product. Furthermore, a reduction from 9.84 % to 2.90 % cooking loss was observed.

Fiorda et al (2013) evaluated the quality of gluten-free vermicelli type pasta, made from pre-gelatinized cassava (70 % cassava starch, and 30 % dehydrated cassava pomace), cassava starch, and amaranth flour. The best blend found by the researchers contained 10 % pre-gelatinized flour, 60 % cassava starch, and 30 % amaranth flour presented texture characteristics similar to commercial pastas made from whole-wheat flour.

Bilgiçli (2013) studied the sensory properties and chemical composition of gluten-free noodles made from different legume (chickpeas and soybeans), pseudocereal (buckwheat and quinoa), and cereal (maize and rice) flours. The authors reported that noodles made from mixtures of chickpeas (25 %), soy (25 %), buckwheat (25 %), and quinoa flours (25 %) had higher levels of proteins, lipids, and minerals when compared to other blends of gluten-free formulations and the control sample made from wheat flour. Noodles containing buckwheat (25 %), quinoa (25 %), corn (25 %), and rice (25 %) flours were the most accepted by the assessors in the sensory evaluation.

D'Amico et al (2015) evaluated the effect of high drying temperatures (60, 80, and 100 °C) on the properties of two gluten-free pastas, one of them produced with amaranth, quinoa, and buckwheat, and the other produced with corn and beans. The authors observed that higher drying temperatures significantly improved texture properties, especially the formulation prepared with amaranth, buckwheat, and quinoa. The use of higher drying temperatures led to a reduction in cooking losses, indicating a greater structural integrity of gluten-free pastas.

Ferreira et al (2016) evaluated the use of corn, sorghum, and rice flours blended with potato starch for the manufacture of gluten-free pasta (spaghetti shape) and observed that the

use of sorghum flour (40 %), rice flour (20 %), and potato starch (40 %) showed the best quality results in the cooking test (yield, increased weight, lower solids loss).

Larrosa et al (2016) evaluated the effect of egg proteins and water content on the viscoelastic properties and cooking quality of fresh gluten-free lasagna type pasta, made from corn flour and starch, and observed that moisture mainly affected the dough elastic behavior (measured in a rheometer), with an elasticity decrease and an increase in the amount of water in the formulation. The texture properties resilience and adhesiveness were controlled mainly by the egg protein content. The authors suggested that good quality gluten-free pasta made from corn flour and starch may contain 6.6 % egg protein and 35.96 % water.

Sanguinetti et al (2015) evaluated the effects of xanthan gum and guar gum (1.5 and 2.5 %, respectively) on the quality parameters after pasteurization and during storage of fresh gluten-free pasta, and observed that the use of xanthan gum resulted in a more cohesive dough with less water loss during storage, and higher concentration of both hydrocolloids resulted in greater hardness, resilience, and cohesiveness.

Figure 5 presents examples of gluten-free pasta products purchased from the market (*) and from our studies (**).



Figure 5. Gluten-free pasta and noodles: penne rigate (1*), lasagna (2*), spaghetti (3*), rice pasta (bottom) and rice, soy protein isolate and albumin (top) (4**), and rice extruded instant noodle dried by hot air (light) (5**)

6 CONCLUSION

To conclude, we would like to summarize, in Table 1, the main studies presented in our chapter. With this, we hope our reader can see that the formulation of gluten-free bakery and pasta products is an issue that is being addressed in research worldwide and that many different possibilities are being offered.

Table 1. Summary of the main studies presented

Reference	Product	Flour base	Other ingredients and additives
<i>Bread</i>			
Marston, Khouryieh and Aramouni, 2016	Bread	Sorghum flour	Modified potato starch, sugar, salt, defatted milk powder, dry yeast and HPMC
Nicolae, Radu and Belc, 2016	Bread	Corn starch and rice flour	Sunflower oil, sodium caseinate, fresh yeast, sugar, salt and NaCMC
Turkut et al, 2016	Bread	Rice, quinoa and buckwheat flours	Potato starch, sugar, salt, sunflower oil, fresh yeast and xanthan gum
Aguilar et al, 2015	Bread	Corn starch and chickpea flour	Sugar, baking powder, salt, shortening, emulsifier, dry yeast and xanthan gum
Demirkesen et al, 2014	Bread	Rice flour	Sugar, shortening, dry yeast, emulsifier (DATEM), xanthan gum, guar gum, agar, locust bean gum, MC, CMC and HPMC
de la Hera, Rosell and Gomez, 2014	Bread	Rice flour	Sugar, salt, sunflower oil, dry yeast and HPMC
Mohammadi et al, 2015	Bread	Corn starch and rice flour	Defatted soybean flour, pre-gelatinized corn starch, vegetable oil, yeast, egg white, SSL, xanthan gum and CMC
Hager e Arendt, 2013	Bread	<i>Teff</i> , buckwheat, corn and rice flours	Sugar, salt, dry east, HPMC and xanthan gum

Miñarro et al, 2012	Bread	Chickpea flour, pea isolate, soya flour and carob germ flour	Corn starch, sugar, salt, yeast, shortening, emulsifier (mono and diglycerides) and xanthan gum
Sciarini et al, 2012	Bread	Cassava starch and rice flour	Defatted soybean flour, salt, shortening, compressed yeast, emulsifiers (SSL and DATEM), enzymes (glucose oxidase and α -amylase) and hydrocolloids (xanthan gum, CMC, carrageenan and alginate)
Ziobro et al, 2012	Bread	Corn and potato starches	Sugar, salt, vegetable oil, freeze-dried yeast, high amylose corn starch, acetylated distarch adipate, hydroxypropyl distarch phosphate, guar gum and pectin
Peressini, Pin and Sensidoni, 2011	Bread	Rice and buckwheat flours	Oil, fresh yeast, xanthan gum and propylene glycol alginate
<i>Cakes</i>			
Matos, Sanz and Rosell, 2014	Muffins	Rice flour	Soy protein isolate, pea protein isolate, egg white protein, casein, and vital wheat gluten for comparison
Ronda et al, 2011	Cakes	Different starch sources (rice, corn, potato and wheat)	Different protein types (soy protein isolate, wheat protein)
Gohara et al, 2016	Chocolate cakes	Rice flour	Partially defatted chia (<i>Salvia hispanica</i> L.) and azuki (<i>Vigna angularis</i>) flours, egg yolk, butter, sugar, chocolate powder, cocoa powder, egg white, milk powder, water and baking powder
Pineli et al, 2015	Cakes	Partially defatted baru flour	Xanthan gum
Singh et al, 2015	Eggless muffins	Rice flour	Jambolan fruit pulp and xanthan gum
Mir, Gul and	Layer cakes	Rice flour	Soluble (inulin and guar gum) and insoluble (oat fiber) fibers, milk, eggs,

Riar, 2015			sunflower oil, sugar and baking powder
Tsatsaragkou, Papantoniou and Mandala, 2015	Cakes	Rice flour and tapioca starch	Resistant starch (RS)
Marcet, Paredes and Díaz, 2015	Low-cholesterol muffins	Corn flour	Low-cholesterol granular yolk fraction, apple pectin, liquid pasteurized egg white, sunflower oil and sugar
Marston, Khouryieh and Aramouni, 2016	High-ratio white layer cakes	Sorghum flour (control and heat-treated)	Dextrose, shortening, non-fat dry milk, dried egg white, salt, baking powder and distilled water
Marston, Khouryieh and Aramouni, 2015	Cakes	Ozone-treated sorghum flour	
Gomes et al, 2015	Cakes	Crude rice flour and corn starch	Extruded broken beans flour, refined sugar, baking powder and salt
<i>Cookies and Biscuits</i>			
Kuar et al, 2015	Biscuits	Buckwheat flour	Sugar, hydrogenated vegetable fat, milk, guar gum, acacia gum, xanthan gum and tragacanth gum
Mert, Sahin and Sumnu (2015)	Wafer	Rice flour	Salt, sodium bicarbonate, coconut oil, sunflower lecithin
<i>Pasta products</i>			
Ferreira et al, 2016	Spaghetti	Sorghum, rice and corn flours and potato starch	Eggs and soy oil
Larrosa et al, 2016	Lasagna	Corn flour and starch	Dry egg, dry egg white, xanthan gum, locust bean gum and sunflower oil
Sanguinetti et al, 2015	Fresh pasta	Rice flour and corn starch	Milk proteins, salt, xanthan gum and guar gum

MC – microcrystalline cellulose; CMC – carboxymethylcellulose; HPMC – hydroxypropyl methylcellulose; NaCMC – sodium carboxymethylcellulose; DATEM - diacetyl tartaric acid esters of mono- and diglycerides, SSL - sodium stearoyl lactylate.

References

1. AACCI, 2010. Approved methods of the American Association of Cereal Chemists International. 12th ed., American Association of Cereal Chemists International, St. Paul.
2. Aguilar, N., Albanell, E., Minarro, B., Capellas, M., 2015. Chickpea and tiger nut flours as alternatives to emulsifier and shortening in gluten-free bread. *LWT - Food Science and Technology*. 62, 225-232.
3. Alencar, N.M.M., Steel, C.J., Alvim, I.D., Morais, E.C. de, Bolini, H.M.A., 2015. Addition of quinoa and amaranth flour in gluten-free breads: Temporal profile and instrumental analysis. *LWT - Food Science and Technology*. 62, 1011-1018.
4. Alvarenga, N.B., Lidon, F.C., Belga, E., Motrena, P., Guerreiro, S., Carvalho, M.J., Canada, J., 2011. Characterization of gluten-free bread prepared from maize, rice and tapioca flours using the hydrocolloid seaweed agar-agar. *Science and Technology*. 3, 64-68.
5. Arendt, E.K., O'Brien, C.M., Schober, T., Gormley, T.R., Gallagher, E. 2002. Development of gluten-free cereal products. *Farm and Food*. 12, 21-27.
6. Bennion, E.B. and Bamford, G.S.T., 1997. The technology of cake making. 6th ed., Chapman & Hall, London.
7. Bilgiçli, N., 2013. Some chemical and sensory properties of gluten-free noodle prepared with different legume, pseudocereal and cereal flour blends. *Journal of Food and Nutrition Research*. 52, 251-255.
8. Blanco, C.A., Ronda, F., Pérez, B., Pando, V., 2011. Improving gluten-free bread quality by enrichment with acidic food additives. *Food Chemistry*. 127, 1204-1209.
9. Buksa, K., Nowotna, A., Ziobro, R., 2015. Application of cross-linked and hydrolyzed arabinoxylans in baking of model rye bread. *Food Chemistry*. 192, 991-996.
10. Capriles, V.D., Arêas, J.A.G., 2013. Effects of prebiotic inulin-type fructans on structure, quality, sensory acceptance and glycemic response of gluten-free breads. *Food Function*. 4, 104-110.
11. Cauvain, S., 2015. Technology of breadmaking. 3rd ed., Springer, London.
12. Chevallier, S., Colonna, P., Della Valle, G., Lourdin, D., 2000. Contribution of major ingredients during baking of biscuit dough systems. *Journal of Cereal Science*. 31, 241-252.
13. Conforti, F.D., 2006. Cake manufacture, In: Hui, Y.H., (Ed.), *Bakery products: science and technology*. Blackwell Publishing, Oxford, pp 393- 410.

14. Cornejo, F., Rosell, C.M., 2015. Physicochemical properties of long rice grain varieties in relation to gluten free bread quality. *LWT - Food Science and Technology*. 62, 1203-1210.
15. Costantini, L., Lukšič, L., Molinari, R., Kreft, I., Bonafaccia, G., Manz, I.L., Merendino, N., 2014. Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. *Food Chemistry*. 165, 232-240.
16. Crockett, R., Ie, P., Vodovotz, Y., 2011. Effects of soy protein isolate and egg white solids on the physicochemical properties of gluten-free bread. *Food Chemistry*. 129, 84-91.
17. D'Amico, S., Mäschle, J., Jekle, M., Tömösközi, S., Langó, B., Schoenlechner, R., 2015. Effect of high temperature drying on gluten-free pasta properties, *LWT - Food Science and Technology*. 63, 391-399.
18. de la Hera, E., Rosell, C.M., Gomez, M., 2014. Effect of water content and flour particle size on gluten-free bread quality and digestibility. *Food Chemistry*. 151, 526-531.
19. Demirkesen, I., Kelkar, S., Campanella, O.H., Sumnu, G., Sahin, S., Martin Okos, M., 2014. Characterization of structure of gluten-free breads by using X-ray microtomography. *Food Hydrocolloids* 36, 37-44.
20. Demirkesen, I., Mert, B., Sumnu, G., Sahin S., 2010a. Rheological properties of gluten-free bread formulations. *Journal Food Engineering*. 96, 295-303.
21. Demirkesen, I., Mert, B., Sumnu, G., Sahin, S., 2010b. Utilization of chestnut flour in gluten-free bread formulations. *Journal of Food Engineering*. 101, 329-336.
22. Elgeti, D., Nordlohne, S.D., Föste, M., Besl, M., Linden, M.H., Volker Heinz, V., Jekle, M., Becker, T., 2014. Volume and texture improvement of gluten-free bread using quinoa white flour. *Journal of Cereal Science*. 59, 41-47.
23. Ferreira, S.M.R., Mello, A.P., dos Anjos, M.C.R., Krüger, C.C.H., Azoubel, M. P., Alves, M.A.O., 2016. Utilization of sorghum, rice, corn flours with potato starch for the preparation of gluten-free pasta. *Food Chemistry*. 191, 147-151.
24. Fiorda, F.A., Soares Jr., M.S., da Silva, F.A., Maria V.E. Grosman, M.V.E., Souto, L.R.F., 2013. Microstructure, texture and colour of gluten-free pasta made with amaranth flour, cassava starch and cassava bagasse. *LWT - Food Science and Technology*. 54, 132-138.
25. Furlán, L.T.R., Padilla, A.P., Campderrós, M.E., 2015. Improvement of gluten-free bread properties by the incorporation of bovine plasma proteins and different saccharides into the matrix. *Food Chemistry*. 170, 257-264.

26. Gallagher, E., Gormley, T.R., Arendt, E.K., 2004. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends in Food Science & Technology*. 15, 143-152.
27. Gao, J., Kreft, I., Chao, G., Wang, Y., Liu, X., Wang, L., Wang, P., Gao, X., Feng, B., 2016. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch. *Food Chemistry* 190, 552–558.
28. Glicksman, M. 1979. Gelling hydrocolloids in food product applications, In: Blanshard, J.M.V., Mitchell, J.R. (Eds.), *Polysaccharides in foods*. Butterworth, London, pp. 185-204.
29. Gohara, A.K., Souza, A.H.P., Rotta, E.M., Stroher, G.L., Gomes, S.T.M., Visentainer, J.V., Souza, N.E., Matsushita, M., 2016. Application of multivariate analysis to assess the incorporation of omega-3 fatty acid in gluten-free cakes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 27, 62-69.
30. Gomes, L.O.F., Santiago, R.A.C., Carvalho, A.V., Carvalho, R.N., Oliveira, I.G., Bassinello, P.Z., 2015. Application of extruded broken bean flour for formulation of gluten-free cake blends. *Food Science and Technology*. 35, 307-313.
31. Gomez, M., del Real, S., Rosell, C.M., Ronda, F., Blanco, C.A., Caballero, P.A., 2004. Functionality of different emulsifiers on the performance of breadmaking and wheat bread quality. *European Food Research and Technology*. 219, 145-150.
32. Gujral, S.G., Rosell, C.M., 2004. Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. *Food Research International*. 37, 75-81.
33. Gujral, H.S., Guardiola, I., Carbonell, J.V., Rosell, C.M., 2003. Effect of cyclodextrinase on dough rheology and bread quality from rice flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 3814-3818.
34. Gularte, M.A., de la Hera, E., Gómez, M., Rosell, C.M., 2012. Effect of different fibers on batter and gluten-free layer cake properties. *LWT - Food Science and Technology*. 48, 209-214.
35. Hager, A.S., Arendt, E.K., 2013. Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb grain characteristics of gluten-free breads based on rice, maize, teff and buckwheat. *Food Hydrocolloids*. 32, 195-203.
36. Han, H.M., Cho, J.H., Kang, H.W., Koh, B.K., 2012. Rice varieties in relation to rice bread quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 92, 1462-1467.
37. Holtmeier, W., Caspary, W.F., 2006. Celiac disease. *Orphanet Journal of Rare Diseases*. 1, 1-8.

38. Houben, A., Hochstotter, A., Becker, T., 2012. Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. *European Food Research Technology*. 235, 195-208.
39. Hummel, C.H., 1966. *Macaroni products: manufacture, processing and packing*. Food Trade Press, London.
40. Inglett, G.E., Chen, D., Berhow, M., Lee, S., 2011. Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions. *Food Chemistry*. 125, 923-929.
41. Kaur, M., Sandhu, K.S., Arora, A., Sharma, A., 2015. Gluten free biscuits prepared from buckwheat flour by incorporation of various gums: Physicochemical and sensory properties. *LWT - Food Science and Technology*. 62, 628-632.
42. Kill, R.C., Turnbull, K., 2001. *Pasta and semolina technology*. Blackwell Science Ltd., London.
43. Kruger, J.E., Matsuo, R.B., Dick, J.W., 1998. *Pasta and noodle technology*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul.
44. Krupa, U., Rosell, C.M., Sadowska, J., Soral-Śmietana, M., 2010. Bean starch as ingredient for gluten-free bread. *Journal of Food Processing and Preservation*. 34, 501-518.
45. Larrosa, V., Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano, A., 2016. Improvement of the texture and quality of cooked gluten-free pasta. *LWT - Food Science and Technology*. 70, 96-103.
46. Marcet, I., Paredes, B., Díaz, M., 2015. Egg yolk granules as low-cholesterol replacer of whole egg yolk in the preparation of gluten-free muffins. *LWT - Food Science and Technology*. 62, 613-619.
47. Mariotti, M., Pagani, A.M., Lucisano, M., 2013. The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures. *Food Hydrocolloids*. 30, 393-400.
48. Marston, H., Khouryieh, H., Aramouni, F., 2016. Effect of heat treatment of sorghum flour on the functional properties of gluten-free bread and cake. *LWT - Food Science and Technology*. 65, 637-644.
49. Marston, K., Khouryieh, H., Aramouni, F., 2015. Evaluation of sorghum flour functionality and quality characteristics of gluten-free bread and cake as influenced by ozone treatment. *Food Science and Technology International*. 21, 631-640.
50. Matos, M.E., Rosell, C.M., 2013. Quality indicators of rice-based gluten-free bread-like products: relationships between dough rheology and quality characteristics. *Food Bioprocess Technology*. 6, 2331-2341.

51. Matos, M.E., Sanz, T., Rosell, C.M., 2014. Establishing the function of proteins on the rheological and quality properties of rice based gluten free muffins. *Food Hydrocolloids*. 35, 150-158.
52. Mert, S., Sahin, S., Sumnu, G., 2015. Development of gluten-free wafer sheet formulations. *LWT - Food Science and Technology*. 63, 1121-1127.
53. Miñarro, B., Albanell, E., Aguilar, N., Guamis, B., Capellas, M., 2012. Effect of legume flours on baking characteristics of gluten-free Bread. *Journal of Cereal Science*. 56, 476-481.
54. Mir, N.A., Gul, K., Riar, C.S., 2015. Technofunctional and nutritional characterization of gluten-free cakes prepared from water chestnut flours and hydrocolloids. *Journal of Food Processing and Preservation*. 39, 978-984.
55. Mohammadi, M., Azizi, M., Neyestani, T.R., Hosseini, H., Mortazavian, A.M., 2015. Development of gluten-free bread using guar gum and transglutaminase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 1398-1402.
56. Moore, M.M., Schober, T.J., Dockery, P., Arendt, E.K., 2004. Textural comparisons of gluten-free and wheat-based doughs, batters, and breads. *Cereal Chemistry*. 81, 567-575.
57. Morais, E.C. de, Cruz, A.G., Bolini, H.M.A., 2013. Gluten-free bread: multiple time-intensity analysis, physical characterisation and acceptance test. *International Journal of Food Science and Technology*. 48, 2176-2184.
58. Nicolae, A., Radu, G., Belc, N., 2016. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on gluten-free dough rheology. *Journal of Food Engineering*. 168, 16-19.
59. Nozawa, M., Ito, S., Arai, E., 2016. Effect of ovalbumin on the quality of gluten-free rice flour bread made with soymilk. *LWT - Food Science and Technology*. 66, 598-605.
60. Nunes, M.H.B., Moore, M.M., Ryan, L.A.M., Arendt, E. K., 2009. Impact of emulsifiers on the quality and rheological properties of gluten-free breads and batters. *European Food Research Technology*. 228, 633-642.
61. Onyango, C., Mutungi, C., Unbehend, G., Lindhauer, M.G., 2011. Modification of gluten-free sorghum batter and bread using maize, potato, cassava or rice starch. *LWT - Food Science and Technology*. 44, 681-686.
62. Onyango, C., Unbehend, G., Lindhauer, M.G., 2009. Effect of cellulose-derivatives and emulsifiers on creep-recovery and crumb properties of gluten-free bread prepared from sorghum and gelatinised cassava starch. *Food Research International*. 42, 949-955.
63. Palabiyik, I., Yildiz, O., Toker, O.S., Cavus, M., Ceylan, M.M., Yurt, B., 2016. Investigating the addition of enzymes in gluten-free flours: The effect on pasting and textural properties. *LWT - Food Science and Technology*. 69, 633-641.

64. Peressini, D., Pin, M., Sensidoni, A., 2011. Rheology and breadmaking performance of rice-buckwheat batters supplemented with hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*. 25, 340-349.
65. Pineli, L.L.O., Aguiar, L.A., Oliveira, G.T., Botelho, R.B.A., Ibiapina, M.D.F.P., Lima, H.C., Costa, A.M., 2015. Use of baru (Brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce gluten free cakes. *Plant Foods for Human Nutrition*. 70, 50-55.
66. Pinheiro, C., Sergeant, K., Machado, C.M., Renaut, J., Ricardo, C.P., 2013. Two traditional maize inbred lines of contrasting technological abilities are discriminated by the seed flour proteome. *Journal of Proteome Research*. 12, 3152-3165.
67. Pomeranz, Y., 1988. *Wheat: Chemistry and Technology*. 3rd ed., American Association of Cereal Chemists International, St. Paul.
68. Pongjaruvat, W., Methacanon, P., Seetapan, N., Fuongfuchat, A., Gamonpilas, C., 2014. Influence of pregelatinised tapioca starch and transglutaminase on dough rheology and quality of gluten-free jasmine rice breads. *Food Hydrocolloids*. 36, 143-150.
69. Purhagen, J.K., Sjöo, M.E., Eliasson, A.C., 2012. The anti-staling effect of pregelatinized flour and emulsifier in gluten-free bread. *European Food Research and Technology*. 235, 265-276.
70. Pyler, E.J., Gorton, L.A., 2009. *Cake baking technology*, In: Pyler, E.J. (Ed.), *Baking science and technology*. Sosland Publishing Co., Kansas, pp.137-151.
71. Renzetti, S., Bello, F.D., Arendt, E.K., 2008. Microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads from different gluten-free flours treated with a microbial transglutaminase. *Journal of Cereal Science*. 48, 33-45.
72. Renzetti, S., Courtin, C.M., Delcour, J.A., Arendt, E.K., 2010. Oxidative and proteolytic enzyme preparations as promising improvers for oat bread formulations: rheological, biochemical and microstructural background. *Food Chemistry*. 119, 1465-1473.
73. Ronda, F., Oliete, B., Gómez, M., Caballero, P.A., Pando, V., 2011. Rheological study of layer cake batters made with soybean protein isolate and different starch sources. *Journal of Food Engineering*. 102, 272-277.
74. Rosell, C.M., Marco, C., 2008. *Rice*, In: Arendt, E., Dal Bello, F. (Eds.), *Gluten-free cereal products and beverages*. Elsevier, Oxford, pp. 81-100.
75. Sabanis, D., Tzia, C., 2010. Effect of hydrocolloids on selected properties of gluten-free dough and bread. *Food Science and Technology International*. 17, 279-291.

76. Sakac, M., Torbica, A., Sedej, I., Hadnadev, M., 2011. Influence of bread making on antioxidant capacity of gluten free breads based on rice and buckwheat flours. *Food Research International*. 44, 2806-2813.
77. Sanchez, H.D., Osella, C.A., de la Torre, M.A., 2002. Optimization of gluten-free bread prepared from cornstarch, rice flour, and cassava starch. *Journal of Food Science*. 67, 416-419.
78. Sanguinetti, A.M., Secchi, N., del Caro, A., Fadda, C., Fenu, P.A.M., Catzeddu, P., Piga, A., 2015. Gluten-free fresh filled pasta: The effects of xanthan and guar gum on changes in quality parameters after pasteurisation and during storage. *LWT - Food Science and Technology*. 64, 678-684.
79. Sarabhai, S., Prabhasankar, P., 2015. Influence of whey protein concentrate and potato starch on rheological properties and baking performance of Indian water chestnut flour based gluten free cookie dough. *LWT - Food Science and Technology*. 63, 1301-1308.
80. Schmiele, M., Jaekel, L.Z., Ishida, P.M.G., Chang, Y.K., Steel, C.J., 2013. Massa alimentícia sem glúten com elevado teor proteico obtida por processo convencional. *Ciência Rural*. 43, 908-914.
81. Sciarini, L.S., Ribotta, P.D., Leon, A.E., Perez, G.T., 2012. Incorporation of several additives into gluten free breads: effect on dough properties and bread quality. *Journal of Food Engineering*. 111, 590-597.
82. Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V., Canadanovic-Brunet, J., 2012. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activities. *Journal of Food Science*. 77, 954-959.
83. Singh, J.P., Kaur, A., Shevkani, K., Singh, N., 2015. Influence of jambolan (*Syzygiumcumini*) and xanthan gum incorporation on the physicochemical, antioxidant and sensory properties of gluten-free eggless rice muffins. *International Journal of Food Science and Technology*. 50, 1190-1197.
84. Torbica, A., Hadnadev, M., Hadnadev, T. D., 2012. Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. *Food Research International*. 48, 277-283.
85. Tsatsaragkou, K., Papantoniou, M., Mandala, I., 2015. Rheological, physical, and sensory attributes of gluten-free rice cakes containing resistant starch. *Journal of Food Science*. 80, 341-348.
86. Tsatsaragkou, K., Protonotariou, S., Mandala, I., 2016. Structural role of fibre addition to increase knowledge of non-gluten Bread. *Journal of Cereal Science*. 67, 58-67.
87. Turkut, G.M., Cakmak, H., Kumcuoglu, S., Tavman, S., 2016. Effect of quinoa flour on gluten-free bread batter rheology and bread quality. *Journal of Cereal Science*. 69, 174-181.

88. USDA, 2015. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 28. Version Current: March 2015, available at: <http://www.ars.usda.gov/nea/bhnrc/nd>.
89. Witczak, M., Juszcak, L., Ziobro, R., Korus, J., 2012. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part I: rheological and thermal properties of gluten-free dough. *Food Hydrocolloids*. 28, 353-360.
90. Witczak, M., Ziobro, R., Juszcak, L., Korus, J., 2016. Starch and starch derivatives in gluten-free systems: A review. *Journal of Cereal Science*. 67, 46-57.
91. Wronkowska, M., Haros, M., Soral-Śmietana, M., 2013. Effect of starch substitution by buckwheat flour on gluten-free bread quality. *Food Bioprocess Technology*. 6, 1820-1827.
92. Ziobro, R., Korus, J., Witczak, M., Juszcak, L., 2012. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part II: Quality and staling of gluten-free bread. *Food Hydrocolloids*. 29, 68-74.

ARTIGO 1

CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE PÃES DE FORMA CONVENCIONAIS INCORPORADOS DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Autores: Lara T. G. F. Brites; Ludmilla de C. Oliveira, Adriana D. Meinhart, Helena T. de Godoy, Caroline J. Steel

O artigo será submetido à revista Journal of Agricultural and Food Chemistry.

ARTIGO 1 - CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE PÃES DE FORMA CONVENCIONAIS INCORPORADOS DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Lara T. G. F. Brites¹; Ludmilla de C. Oliveira¹, Adriana D. Meinhart², Helena T. de Godoy²,

Caroline J. Steel^{1*}

¹Departamento de Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

*Autor Correspondente. Fone:+55 19 3521 4004 E-mail: steel@unicamp.br

Resumo

Neste estudo, elaboraram-se pães de forma com substituição de 30, 45 e 60% da farinha de trigo refinada (FTR) por farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) ou farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) com o intuito de se obter pães sem prejuízos da qualidade tecnológica e com melhoria da qualidade nutricional. As matérias-primas foram avaliadas quanto às propriedades físico-químicas e os pães foram caracterizados quanto às propriedades tecnológicas. Tanto as matérias-primas quanto os pães tiveram o teor de rutina, quercetina, capacidade redutora total e capacidade antioxidante determinados. Os pães elaborados apresentaram menor volume específico e maior firmeza do miolo quanto maior foi a incorporação de FSR e FSG em comparação ao pão controle (100% FTR). A FSG apresentou o maior conteúdo de rutina, quercetina, capacidade redutora total e capacidade antioxidante, seguida pela FSR e FTR. Nas formulações, os pães apresentaram maiores teores destes compostos, quanto maior foi a incorporação das FSG e FSR. Não foram observadas perdas dos teores de rutina e quercetina durante o processamento dos pães, o que possibilita a aplicação da farinha de trigo sarraceno refinada ou de grão inteiro no desenvolvimento de pães com o incremento destes compostos bioativos.

Palavras-chave: Trigo sarraceno, panificação, rutina, quercetina, compostos fenólicos.

Abstract

In this study, 30, 45 and 60% substitutions of refined wheat flour (RWF) were made with refined buckwheat flour (RBF) or whole-grain buckwheat flour (WBF) to obtain breads without impairing the technological quality and with improvement of the nutritional quality. The raw materials were evaluated for their physicochemical properties and the breads were characterized for their technological properties. Raw materials and breads had their rutin and quercetin contents, total reducing capacity and antioxidant capacity evaluated. The breads elaborated had a lower specific volume and greater firmness, the higher the incorporation of RBF and WBF in comparison to the control bread (100% RWF). The WBF presented the highest rutin and quercetin contents, total reducing capacity and antioxidant capacity, followed by RBF and RWF. In the formulations, the loaves had higher contents of antioxidant compounds, the greater the incorporation of WBF and RBF. No losses of rutin and quercetin contents were observed during bread processing, which makes it possible to apply refined or whole buckwheat flours in bread with the increase of these bioactive compounds.

Keywords: Buckwheat, baking, rutin, quercetin, phenolic compounds.

1. INTRODUÇÃO

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) é um pseudocereal pertencente à família das Polygonaceae, que apesar do nome, não apresenta nenhum parentesco com o trigo comum (*Triticum aestivum* L.) (Abdel-aal e Wood 2005). Os grãos de trigo sarraceno são conhecidos por não apresentarem glúten, sendo aplicados no desenvolvimento de diversos produtos com e sem glúten, devido aos seus conteúdos de proteínas, minerais, vitaminas do complexo B e compostos fenólicos (Choi e Ma 2006). De acordo com dados da “Food and Agriculture Organization” (FAO), o Brasil apresenta uma participação significativa na produção de trigo sarraceno mundial, sendo considerado o 9º maior produtor no ranking. De 2006 para 2014, houve um crescimento de 5 mil para 60 mil toneladas na produção (FAO, 2016).

Os grãos de trigo sarraceno são principalmente direcionados para a produção de farinha refinada, obtida pela moagem dos grãos descascados (processo de abrasão), através da qual se obtém um rendimento aproximado de 75% de farinha (Sedej et al. 2012). A farinha resultante possui baixo teor de proteínas (4,5-7,5%) e alto teor de amido (70-92%), sendo mais comumente utilizada na elaboração de produtos como sopas, mingaus, macarrões, extrusados, além de massas e polentas (Skrabanja et al. 2004; Brennan et al. 2012).

A utilização dos grãos inteiros de trigo sarraceno para a produção da farinha pode levar a um grande aumento da proporção de fibras, proteínas e compostos fenólicos, quando comparada à farinha refinada (Bonafaccia et al. 2003, Sedej et al. 2011). A aplicação da farinha de grão inteiro de trigo sarraceno em produtos alimentícios desperta a possibilidade de maior aproveitamento dos compostos responsáveis pela qualidade nutricional e funcional da farinha.

Os estudos vêm mostrando um grande interesse pelos compostos fenólicos presentes no trigo sarraceno, os quais estão associados à capacidade antioxidante, com efeito na redução do risco da maioria das doenças crônico-degenerativas, neurodegenerativas e dos níveis de colesterol no sangue (Holasová et al. 2002; Costantini et al. 2014). Rutina e quercetina são os principais representantes de compostos fenólicos no trigo sarraceno. A rutina consiste em uma molécula de quercetina glicosilada, necessitando de hidrólise para a liberação da quercetina aglicona (Kreft et al. 2003). Estes compostos estão dispostos principalmente na parede celular que compõe o farelo do grão, de forma livre e ligada, sendo apontados em estudos como os principais responsáveis pela capacidade antioxidante do trigo sarraceno (Fabjan et al. 2003; Inglett et al. 2011; Sedej et al. 2012).

O pão representa um alimento básico para grande parte da população mundial e pode contribuir substancialmente para a ingestão de nutrientes (Giménez-Bastida et al. 2015), sendo um ótimo meio para que os benefícios do trigo sarraceno cheguem até a população. Na produção de pães, a utilização da farinha de trigo sarraceno tem sido estudada principalmente em formulações sem glúten (Mariotti et al. 2013), com poucos estudos sobre a qualidade tecnológica de pães convencionais com a incorporação desta farinha (Lin et al. 2009; Chlopicka et al. 2012). E a farinha de trigo sarraceno de grão inteiro ainda é pouco utilizada (Szawara-Nowak et al. 2016).

A busca por farinhas alternativas à farinha de trigo que possam trazer aos produtos panificáveis (pães, biscoitos e bolos) uma melhoria da qualidade nutricional, afetando o mínimo possível a qualidade tecnológica é uma realidade no cenário científico. Estudos demonstram que a utilização da farinha de trigo sarraceno em formulações altera a cor, a textura e, principalmente, o sabor dos produtos (Choy et al. 2013; Torbica et al. 2010). Além disso, é relevante ressaltar que o processamento térmico de cereais e pseudocereais, como a etapa de forneamento, no caso da elaboração dos pães, podem resultar na síntese e/ou hidrólise de substâncias com a degradação ou combinação com outras moléculas, e na redução dos níveis de compostos fenólicos (Zhang et al. 2010).

Considerando a importância de atender às demandas dos consumidores por produtos saudáveis e alimentos funcionais, o objetivo deste estudo foi avaliar a incorporação de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães de forma, a fim de se obter produtos com apelo de saudabilidade e melhorar a perspectiva de utilização desta farinha.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras e reagentes

Os grãos de trigo sarraceno foram adquiridos do Grupo Pozza (Lagoa dos Três Cantos, BRA). Na elaboração dos pães, utilizou-se farinha de trigo refinada, sacarose, cloreto de sódio, fermento biológico seco instantâneo, leite em pó integral, gordura vegetal *low sat* e *low trans*; propionato de cálcio e alfa-amilase fúngica (140.000 SKB/g). Os reagentes fluoresceína de sódio, AAPH [dicloro de 2,2'-azobis (2-amidinopropano)] e Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA), bem como os padrões de rutina, quercetina e ácido ascórbico. O reagente de Folin-Ciocalteu e o ácido gálico foram adquiridos da Dinâmica Ltda. (Diadema, BRA). O metanol grau HPLC foi obtido da J.T. Backer (Center Valley, USA), HCL da Êxodo Científica (Hortolândia, BRA), metanol P. A. da Synth (Diadema, BRA) e a água ultra-pura foi obtida do sistema Milli-Q® (Millipore Corporation, FRA). Todas as soluções e amostras foram filtradas em membranas de PVDF de 0,22 µm de tamanho de poro (Millipore Corporation, FRA). Os padrões de quercetina dihidratada e rutina hidratada foram preparados em solução de metanol:água (50:50) contendo 0,04% de ácido ascórbico e mantidos em ultra-freezer a -80 °C até momento das análises.

2.2 Produção da farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG)

Os grãos de trigo sarraceno apresentaram umidade de $12,2 \pm 0,02\%$ e não foram condicionados antes da moagem. A moagem foi realizada primeiramente em moinho experimental Brabender Quadrumat Senior (Duisburg, ALE), nas passagens de quebra e redução, seguindo o método 26-31.01 (AACCI, 2010), com modificações. A farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) foi composta pelas frações de quebra e redução e a farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) foi composta por todas as frações (quebra, redução, farelo e farelinho). Com o intuito de reduzir a granulometria da FSG, a mesma foi submetida a uma segunda moagem em moinho granulador de facas e martelo (modelo 74064G, marca Treu S.A. Rio de Janeiro, BRA), com capacidade de 500 kg/h, e peneira separadora de aberturas

3,20 e 1,25 mm. Após a moagem no moinho de facas e martelo a FSG foi colocada em bandejas para resfriamento.

As farinhas foram armazenadas em embalagens seladas a vácuo (pacotes de 1 kg) e conservadas em câmara de congelamento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, até o momento das análises físico-químicas e a produção dos pães.

2.3 Microscopia eletrônica de varredura do grão de trigo sarraceno e das farinhas FSR e FSG

Uma amostragem de 10 grãos de trigo sarraceno foi cortada transversalmente por uma fina lâmina, com o intuito de observar as camadas morfológicas presentes no grão. Os grãos cortados e as farinhas refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG) foram colados sobre uma fita de carbono dupla face, cobertas por grafite e dispostas para observação em microscópio tipo mesa, modelo TM-3000 (Hitachi, JPN), em 5kV, a 10 mm de trabalho, com aumento de 400 vezes.

2.4 Caracterização físico-química das matérias-primas

Os teores de umidade, cinzas, fração lipídica, fibras totais e proteínas foram determinados de acordo com os métodos da AACCI 44-15.02, 08-01.01, 02-01.02, 32-05.01 e 46-13.01, respectivamente (AACCI, 2010). O fator de conversão utilizado para o cálculo do teor de proteínas foi de 6,25 e o conteúdo de carboidratos digeríveis (%) foi calculado pela diferença entre 100 e a soma da umidade, cinzas, fração lipídica, fibras totais e proteínas. A classificação granulométrica seguiu o método 965.22 da AOAC (1997).

Os atributos de cor foram avaliados tomando-se como base o sistema CIELab (Minolta 1993), utilizando-se um colorímetro portátil Hunterlab (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, EUA).

2.5 Produção dos pães

A formulação-base para a elaboração dos pães de forma controle (100% farinha de trigo refinada) foi proposta por Schmiele et al. (2012), sendo o processo realizado em duplicata e o teor de água adicionado de acordo com a análise farinográfica. A partir desta formulação, FTR foi substituída por FSR ou FSG nos níveis de 30, 45 e 60%, respectivamente. Todos os ingredientes da formulação (Tabela 1) foram misturados em uma masseira (modelo HAE 10 Hyppolito, Ferraz de Vasconcelos, BRA) que, inicialmente, foi

ajustada a uma velocidade baixa (~90 rpm) por 3 minutos. A seguir, a velocidade foi elevada (~210 rpm) e o batimento mantido por 5 minutos.

Tabela 1 - Formulações de pães com substituição parcial de farinha de trigo por farinha de trigo sarraceno refinado ou de grão inteiro.

Ingredientes (% , b.f.)	Formulações						
	Controle	F1	F2	F3	F4	F5	F6
FTR	100	70	55	40	70	55	40
FSR	0	30	45	60	0	0	0
FSG	0	0	0	0	30	45	60
Sacarose	4	4	4	4	4	4	4
Cloreto de sódio	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Fermento seco instantâneo	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Leite em pó integral	4	4	4	4	4	4	4
Gordura vegetal	4	4	4	4	4	4	4
Propionato de cálcio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
α -amilase fúngica *	0,0025	0,0018	0,0014	0,0010	0,0018	0,0014	0,0010
Água **	58,30	53,67	52,00	52,19	56,93	57,03	57,70

FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. * α -amilase: 25 ppm (base FTR). ** Quantidade de água adicionada de acordo com as análises farinográficas.

A massa resultante foi dividida em porções de 200 ± 2 g, modeladas em modeladora (modelo HM2, Hyppolito, Ferraz de Vasconcelos, BRA), colocadas em formas abertas (dimensões 14 cm x 7 cm x 4 cm) e levadas à câmara de fermentação modelo CCKU586820-1 (Super Freezer, Poços de Caldas, BRA), a 38 °C e 95% U.R., onde permaneceram $\sim 120 \pm 8$ min. Os pães foram assados em forno de lastro modelo Ipanema IP 4/80 (Haas, Curitiba, BRA), regulado para manter a temperatura de 180 °C de lastro e 195 °C de teto, por 20 minutos. Após o forneamento, os pães foram desenformados, resfriados (~ 2 h) em temperatura ambiente, embalados em sacos de polietileno e estocados em ambiente com temperatura controlada (25 °C) até o momento das análises tecnológicas. Para as análises químicas de rotina, quercetina, capacidade redutora total e capacidade antioxidante, os pães foram liofilizados, triturados e, armazenados em embalagem metalizada selada a vácuo em freezer a -22 °C até o momento das análises.

2.6 Caracterização tecnológica dos pães

Após 24 h da produção dos pães, realizou-se a caracterização tecnológica. A cor do miolo dos pães foi determinada da mesma maneira que para as farinhas, utilizando-se o

sistema CIELab (Minolta 1993). O volume específico foi determinado de acordo com o método 10-05.01 da AACCI (2010) e expresso em mL/g. As análises foram realizadas em triplicata.

A firmeza do miolo dos pães foi avaliada seguindo o método 74-10.02 da AACCI (2010), utilizando-se umtexturômetro universal TA-XT2 (*Stable Micro Systems*, Surrey, Inglaterra), carga de 25 kg. Utilizou-se um *probe* de alumínio P/36, com haste longa, com calibre de 30 mm e os seguintes parâmetros de análise: velocidade pré-teste = 1,7 mm/s; velocidade de teste = 1,7 mm/s; velocidade pós-teste = 10,0 mm/s; força = 10 g; distância = 40%; modo: força em compressão. A avaliação foi realizada pela compressão do *probe* em duas fatias centrais (1,25 cm), fatiadas no momento da análise, sobrepostas e dispostas horizontalmente à plataforma. Foram realizadas 12 replicatas por amostra.

2.7 Extração e quantificação de rutina e quercetina

Para a extração 0,1 g de amostra de pão liofilizado ou das farinhas foi pesado em *ependorf* e adicionado de 1 mL de solução de metanol:água (62,5:37,5%) contendo 0,04% de ácido ascórbico, sendo levado a banho-maria a 30 °C, com agitação a 210 rpm, por 3 horas (Hirose et al. 2010).

Todos os extratos foram filtrados em membranas de PVDF com 0,22 µm de porosidade e armazenados a -80 °C até a injeção no cromatógrafo. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

Para a quantificação de rutina e quercetina, utilizou-se a metodologia proposta por Huber et al. (2007), com modificações. Empregou-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência Agilent 1260 (Agilent Technologies, GER), com bomba quaternária, injetor automático e detector de arranjo de fotodiodos (DAD). A coluna analítica empregada foi uma C18 (Ace HPLC Columns, EUA), com 150 mm de comprimento, 3 mm de diâmetro interno e 5 µm de tamanho de partícula, com forno da coluna controlado em 25 °C. A fase móvel utilizada foi composta por dois solventes: A (água acidificada com ácido fórmico em 0,3%) e B (metanol). A fase móvel inicial foi composta por 20% de B, com aumento linear do gradiente até 70% aos 4 minutos e 20% aos 4,1 minutos, mantendo-se assim até o final da análise (7,2 minutos). O fluxo foi de 1 mL/min e o volume de injeção foi de 50 µL. A identificação foi realizada por comparação dos espectros de absorção das amostras com os espectros dos padrões. A quantificação foi realizada por calibração externa, com detecção em 370 nm.

O método de análise foi validado quanto aos parâmetros de limites de detecção, limites de quantificação, linearidade e precisão no dia e entre dias, segundo a IUPAC International (Thompson et al. 2002). O limite de detecção foi determinado como o sinal analítico que apresentou a magnitude de 3 vezes o sinal do ruído, enquanto o limite de quantificação foi de 6 vezes, desde que apresentasse precisão adequada (com coeficiente de variação menor que 20%). A linearidade foi avaliada a partir do limite de quantificação até a concentração em que o detector apresentou linearidade adequada, sem evidência de falta de ajuste (com 95% de confiança estatística). A curva analítica foi construída com seis pontos, com valores de massa de 4 a 516 ng para rutina e de 1 a 540 ng para quercetina. A precisão no dia foi investigada em 3 níveis de concentração, sendo o primeiro equivalente ao limite de quantificação, o segundo um ponto intermediário da curva analítica e o último na massa máxima da curva analítica, sendo que para cada concentração foram realizadas 10 quantificações sucessivas. A precisão entre dias foi avaliada nas mesmas concentrações, em 3 dias distintos, com 10 quantificações para cada nível em cada dia.

2.8 Extração e quantificação da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante

2.8.1 Extração

A extração dos compostos fenólicos totais foi baseada no método descrito por Costantini et al. (2014), com modificações, em triplicata. As amostras de farinha ou de pão liofilizado (3 g) foram extraídas com 30 mL de etanol 80%, por 20 minutos, em banho ultrassônico Cleaner (T740, Unique, BRA), com frequência de 40 kHz e potência de 63 W. Em seguida, os extratos foram centrifugados a 1000 g por 10 minutos, os sobrenadantes recolhidos e armazenados em frascos âmbar a -18 °C por até 48 h.

2.8.2 Determinação da capacidade redutora total

A capacidade redutora total (CRT) nas amostras de farinha e pães liofilizados foi determinada de acordo com o método de Folin-Ciocalteu (Singleton e Rossi, 1965), em triplicata, para quantificação dos compostos fenólicos totais. O ensaio foi realizado pela reação de 0,5 mL do extrato de amostra com 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu em tubo de ensaio âmbar. Após 5 min de incubação a 25 °C, solução de Na₂CO₃ 7,5% foi adicionada, deixando reagir por 2 horas, com tampa e na ausência de luz. Uma curva padrão de 8 pontos de concentração de ácido gálico foi construída. A leitura da absorbância foi realizada em cubeta de vidro a 760 nm e os resultados foram expressos em equivalente ácido gálico por massa de amostra (EAG/g de amostra).

2.8.3 Determinação da capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante das farinhas e dos pães foi determinada utilizando-se o método de capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC), baseado no método descrito por Dávalos et al. (2004). A reação se deu em meio tampão fosfato 75 mM (pH 7,4). Os extratos (20 µL) e a solução de fluoresceína (120 µL) foram pipetados em microplaca de 96 poços. A mistura foi pré-incubada durante 15 min a 37 °C. Solução de AAPH (2,2'-azobis (2-amidino-propano) dicloridrato) (60 µL) foi adicionada e a reação ocorreu num volume final de 200 µL. A microplaca foi lida num leitor de microplacas BMG Fluostar Omega (BMG Labtech, ALE) e a fluorescência registrada a cada 2 minutos durante 100 minutos, com agitação automática antes de cada leitura. Oito concentrações de solução de Trolox (8-840 uM) foram usadas para a construção da curva padrão e um controle positivo feito com a solução extratora.

Todas as misturas de reação foram preparadas em triplicata, com três ensaios independentes para cada amostra. Os resultados foram com base na área sob a curva (AUC) para o tempo de declínio da fluorescência e os resultados expressos em mol equivalente de Trolox (ET) por unidade de massa de amostra (g).

2.9 Análise Estatística

Os resultados foram avaliados utilizando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, USA) utilizando ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia eletrônica de varredura do grão de trigo sarraceno, da FSR e da FSG

Na Figura 1 são apresentadas as frações obtidas após a moagem dos grãos. A farinha refinada foi composta pelas frações de farinha de quebra e redução (Figura 1c e 1d) e a farinha de grão inteiro foi composta de todas as frações.



Figura 1 - Frações obtidas após a moagem dos grãos de trigo sarraceno em moinho Brabender. a) farelo, b) farelinho, c) farinha de redução e d) farinha de quebra.

Na Figura 2, são apresentadas as micrografias do grão de trigo sarraceno e de suas respectivas farinhas (FSR e FSG).

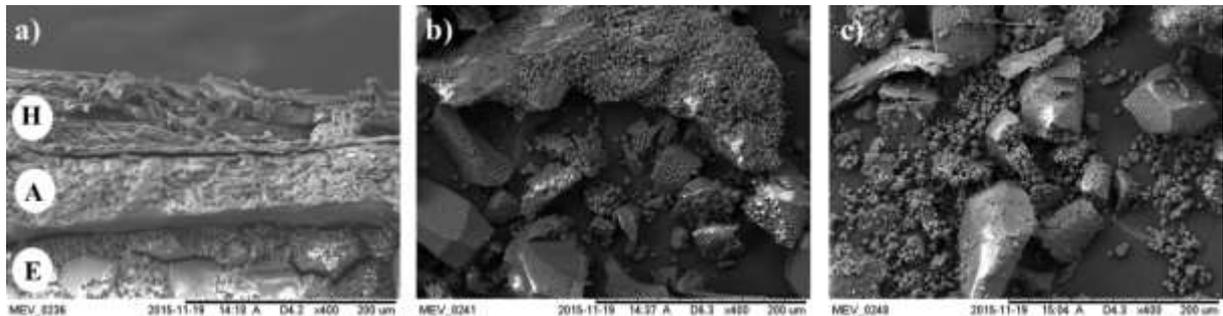


Figura 2 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (400 x) das camadas do grão de trigo sarraceno. a) H: casca, A: camada de aleurona e E: endosperma amiláceo; b) farinha de trigo sarraceno refinada; c) farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Pode-se observar distintamente as três camadas que compõem o grão (Figura 1a). Primeiramente, encontra-se a casca, onde se concentram as fibras e compostos fenólicos (H), seguida por uma pequena camada de aleurona (A), onde se encontram principalmente proteínas e alguns compostos fenólicos, e o endosperma amiláceo (E), como também observado por Wijngaard et al. (2007).

Nas Figuras 2b e 2c podem ser observadas as micrografias da FSR e da FSG, respectivamente, que apresentam distintos tamanhos das partículas devido às diferenças de composição e ao diferente grau de moagem. FSR apresentou menor tamanho de partícula (Tabela 2) ($99,81\% \leq 0,250$ mm) e menor rendimento (53,80%) devido ao predomínio do endosperma amiláceo. Enquanto FSG apresentou um tamanho de partícula de $60,05\% \leq 0,250$ mm, com maior rendimento (92,31%), apontando um maior aproveitamento dos grãos (Tabela 2). Em relação aos 7,69% perdidos, pode-se dizer que a segunda moagem da FSG (em moinho de facas e martelo) para diminuir o tamanho de suas partículas acarretou em perdas de farinha, que ficou retida nas peneiras e nas bandejas de resfriamento. Também pode ter ocorrido perda de umidade pelo aquecimento.

3.2 Caracterização físico-química das matérias-primas

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados da granulometria, composição centesimal e parâmetros de cor da farinha de trigo e farinhas de trigo sarraceno (refinada e de grão inteiro).

Observou-se que, à medida que o grau de extração aumentou os conteúdos de proteínas, lipídios, cinzas e fibras da farinha de trigo sarraceno também aumentaram como

consequência da maior incorporação das camadas mais externas do grão na farinha, as quais apresentam alto teor destes compostos se comparadas às demais camadas, conforme observado também por Bonafaccia et al. (2003).

Tabela 2 – Tamanho de partícula, composição centesimal e parâmetros de cor das FTR, FSR e FSG.

	Matérias-Primas		
	FTR	FSR	FSG
Classificação granulométrica			
Granulometria (% $\leq 0,250$ mm)	83,27 \pm 5,27 ^b	99,81 \pm 1,10 ^a	60,06 \pm 1,40 ^c
Composição centesimal			
Umidade (g/100g)	13,19 \pm 0,07 ^a	13,19 \pm 0,37 ^a	11,3 \pm 0,05 ^b
Proteínas (g/100g)	10,29 \pm 0,04 ^a	4,56 \pm 0,15 ^b	10,21 \pm 0,90 ^a
Extrato etéreo (g/100g)	1,13 \pm 0,20 ^b	0,70 \pm 0,02 ^c	2,12 \pm 0,07 ^a
Cinzas (g/100g)	0,53 \pm 0,01 ^b	0,62 \pm 0,02 ^b	1,97 \pm 0,03 ^a
Fibra alimentar total (g/100g)	2,07 \pm 0,15 ^b	2,29 \pm 0,20 ^b	21,67 \pm 0,91 ^a
Carboidratos digeríveis (g/100g)	72,79	78,64	52,73
Cor instrumental			
<i>L</i> *	95,20 \pm 0,05 ^a	91,20 \pm 0,25 ^b	75,29 \pm 0,17 ^c
<i>a</i> *	0,73 \pm 0,02 ^c	1,29 \pm 0,01 ^b	2,75 \pm 0,06 ^a
<i>b</i> *	10,51 \pm 0,03 ^a	7,57 \pm 0,09 ^b	10,49 \pm 0,06 ^a

Médias seguidas de uma mesma letra nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Carboidratos digeríveis: 100 - (umidade + cinzas + proteínas + extrato etéreo + fibra alimentar total).

No que se refere ao teor de proteínas, a FTR e a FSG apresentaram composições muito próximas, no entanto, a FSR apresentou menos da metade do teor de proteína da FTR. Isso se deve à separação das frações no processo de moagem, que deixa apenas o endosperma amiláceo na FSR, enquanto que na FSG todo o grão é utilizado, aumentando o teor de proteínas pela presença da camada de aleurona do grão.

Embora a FSR apresente um menor teor de proteínas, o trigo sarraceno é considerado uma boa fonte de proteínas de alto valor biológico, devido a sua proporção de albuminas, globulinas e concentração de aminoácidos essenciais (arginina, lisina e ácido aspártico, combinados com baixas quantidades de ácido glutâmico e prolina), distribuídos ao longo do grão (Watanabe, 1998). Além das proteínas do endosperma, a farinha de grão inteiro conta também com a proteína presente nas camadas mais externas do grão presentes no farelo e camada de aleurona. O farelo formado pela moagem das camadas externas do grão é também o responsável pelo aumento significativo do teor de fibras na FSG (Sobota et al. 2015).

Assim, a substituição de farinha refinada por farinha de grão inteiro em produtos alimentícios pode agregar valor nutricional.

Os valores de L^* , a^* e b^* apresentados na Tabela 2 mostram que a FSG apresentou menor luminosidade ($L^* = 75,29$) em comparação com as formas refinadas do trigo comum e do trigo sarraceno. Isto pode ser relevante na elaboração de produtos com substituições, já que FSR acarretaria provavelmente em menores distinções entre os produtos formulados. A presença de constituintes do farelo, como fibras e compostos fenólicos pode ter contribuído para uma coloração mais escura e marrom avermelhada da FSG, como também observado por Torbica et al. (2012).

3.3 Caracterização tecnológica dos pães

Os resultados referentes à qualidade tecnológica dos pães produzidos com FTR, FSR e FSG são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características de qualidade tecnológica dos pães de forma elaborados com farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro.

Formulações	Umidade %	Volume específico (mL/g)	L^*	Cor a^*	b^*	Firmeza (N)
Controle (100%FTR)	35,46±0,30 ^a	3,35±0,07 ^a	81,27±0,6 ^a	1,70±0,05 ^e	20,91±0,17 ^a	12,94±0,42 ^g
F1 (30%FSR + 70%FTR)	33,94±0,20 ^b	2,86±0,02 ^b	74,57±0,04 ^b	2,88±0,08 ^d	19,70±0,24 ^b	21,99±1,30 ^f
F2 (30%FSG + 70%FTR)	32,11±0,34 ^c	2,49±0,03 ^c	53,09±0,64 ^c	4,08±0,16 ^b	14,30±0,21 ^d	26,01±1,15 ^c
F3 (45%FSR + 55%FTR)	31,21±0,34 ^d	2,52±0,05 ^c	70,34±0,57 ^c	3,36±0,02 ^c	19,09±0,11 ^c	30,87±1,30 ^d
F4 (45%FSG + 55%FTR)	34,27±0,41 ^b	2,27±0,06 ^d	49,18±0,58 ^f	4,14±0,02 ^b	12,95±0,21 ^e	39,75±0,88 ^c
F5 (60%FSR + 40%FTR)	35,35±0,37 ^a	2,20±0,08 ^d	67,76±0,26 ^d	4,03±0,07 ^b	19,00±0,08 ^c	48,06±2,52 ^b
F6 (60%FSG + 40%FTR)	35,70±0,22 ^a	1,68±0,01 ^e	45,19±0,51 ^g	4,64±0,20 ^a	12,5±0,36 ^e	103,52±2,25 ^a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Os pães controle com 100% FTR apresentaram o maior volume específico dentre eles (Tabela 3), o que reflete a propriedade única da farinha de trigo na elaboração de pães. Observou-se uma redução no volume específico do pão com a incorporação de farinha de trigo sarraceno, tanto na forma refinada, quanto de grão inteiro. À medida que se incorpora farinha de trigo sarraceno à formulação, há uma diluição das proteínas formadoras da rede de glúten (gliadina e glutenina) presentes na FTR e, assim, um efeito deletério sobre a qualidade do produto. As proteínas formadoras da rede de glúten são responsáveis pela retenção de gás na massa durante a fermentação e, conseqüentemente, pelo volume do pão (Houben et al.

2012) característico de pães à base de trigo. O volume específico vem sendo reportado na literatura como medida de qualidade para pães, já que os consumidores são muitas vezes atraídos por pães com maior volume e, conseqüentemente, maior maciez. Costantini et al. (2014) encontraram valores de 1,2 e 1,4 mL/g para pães de forma elaborados com 100% farinha de trigo sarraceno refinada.

Lin et al. (2009) incorporaram 15% de farinha de trigo sarraceno com e sem casca e observaram a diminuição do volume de 6,75 cm³/g do pão de forma branco para 6,32 e 6,10 cm³/g, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Figura 3, apesar da redução no volume dos pães provenientes das formulações com incorporação de até 45% de FSR e FSG, os mesmos apresentaram alveolagem uniforme, crosta delineada e suave quebra nas laterais, características de pães de forma (Cauvain e Young 2009). Estas características confirmam a possibilidade de substituição da FTR por farinha de trigo sarraceno, até 45% de substituição, sem que se observem grandes defeitos visuais e levando em consideração o incremento nutricional.

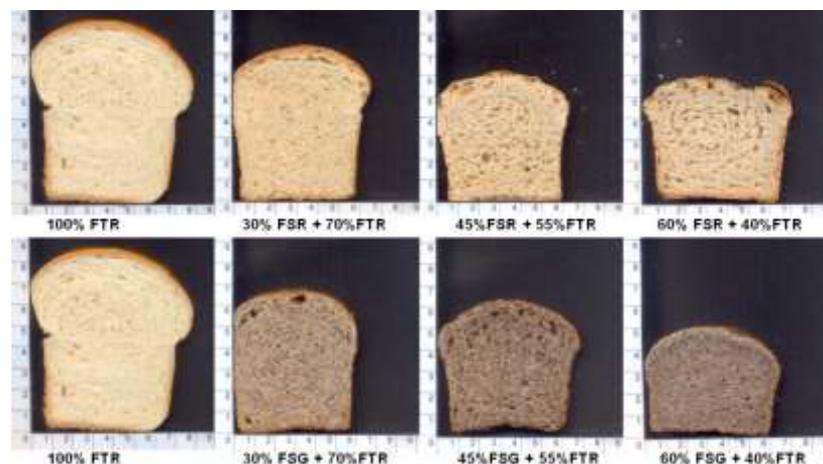


Figura 3 - Imagem dos pães elaborados com diferentes proporções de FTR, FSR e FSG. Controle: 100%FTR; F1: 30%FSR + 70%FTR; F2: 30%FSG + 70%FTR; F3: 45%FSR + 55%FTR; F4: 45%FSG + 55%FTR; F5: 60%FSR + 40%FTR; F6: 60%FSG + 40%FTR). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Na Figura 3, pode-se observar que os pães apresentaram coloração característica da farinha de trigo sarraceno incorporada nas formulações, sendo que a incorporação de FSR tornou os pães mais amarelados e menos claros que o padrão, entretanto, mais claros que os incorporados de FSG. Ou seja, à medida que se aumentou a proporção de FSG na formulação, houve uma redução no valor de L^* , indicando menor luminosidade. Os pães com 30 e 45% de

FSG e 60% de FSR não apresentaram diferença significativa para a coordenada a^* . Os resultados estão de acordo com estudo realizado por Lin et al. (2009), que incorporaram 15% de farinha de trigo sarraceno com e sem casca.

O efeito do trigo sarraceno sobre a textura dos pães foi evidenciado pelas diferenças observadas na medida de firmeza do miolo dos pães (Tabela 3). Observou-se uma tendência de aumento da firmeza com o incremento da farinha de trigo sarraceno nas formulações. Conseqüentemente, os pães resultantes das formulações com 60% tanto de FSR quanto de FSG foram os que apresentaram maior firmeza, sendo os pães elaborados com 60% de FSG apresentou a maior firmeza (103,52 N). Os pães com FSG foram sempre mais firmes (duros), do que os formulados com FSR, na respectiva proporção de substituição. A explicação para esse comportamento seria a maior quantidade de amido da FSR e de fibras da FSG, acarretando na redução e diluição das proteínas formadoras da rede de glúten, responsáveis pela retenção de gás, volume, estrutura, e maciez dos pães, contribuindo também para uma maior retrogradação do amido no caso da FSR (Gao et al. 2016) e para menores volumes devido à maior compactação da estrutura, refletindo em maior firmeza (Schmiele et al. 2012).

3.4 Teores de rutina, quercetina, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante

O método para análise de rutina e quercetina foi validado e mostrou limite de quantificação de $0,04 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ para a rutina e $0,01 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ para a quercetina. As curvas analíticas, com faixa de linearidade entre 4 e 516 ng para a rutina e 1 e 540 ng para a quercetina, apresentaram linearidade adequada, sem evidência de falta de ajuste. Quanto à precisão no mesmo dia ($n=10$), foram observados valores de 1,09 e 1,85% de desvio padrão relativo (rutina e quercetina, respectivamente) no nível do limite de quantificação e valores menores que 1% nos demais níveis. Para a precisão entre dias ($n=30$), os valores foram inferiores a 3% para qualquer um dos três níveis. O método apresentou figuras de mérito cujos resultados atendem às exigências da IUPAC International (Thompson et al. 2002).

Na Tabela 4, estão apresentados os resultados de quantificação de rutina e quercetina das amostras de farinhas e pães.

Considerando os resultados obtidos, observou-se que na FTR não foram detectadas rutina e quercetina. Já a FSG apresentou cerca de 4 vezes mais rutina que a FSR. O menor teor desse composto na FSR é decorrente da remoção das camadas mais externas do grão, inerente ao processo de obtenção da farinha refinada.

Tabela 4 – Teores de rutina e quercetina nas amostras de farinhas e de pães (b.u.).

Farinhas (*)	Rutina (mg/100g)	Quercetina (mg/100g)
FTR 100%	nd	nd
FSR 100%	4,60±0,03	0,040±0,001
FSG 100%	18,45±0,70	0,160±0,001
Valores teoricamente calculados (**)		
C 100% FT	nd	nd
F1 FSR 30%	0,95±0,01	0,010±0,001
F2 FSG 30%	3,68±0,15	0,032±0,001
F3 FSR 45%	1,46±0,01	0,020±0,001
F4 FSG 45%	5,56±0,21	0,049±0,001
F5 FSR 60%	1,88±0,01	0,032±0,008
F6 FSG 60%	7,44±0,30	0,066±0,002
Pães (*)		
C 100% FT	nd	nd
F1 30% FSR + 70% FTR	0,91±0,09 ^c	0,04±0,00 ^e
F2 30% FSG + 70% FTR	3,21±0,40 ^c	0,14±0,01 ^c
F3 45% FSR + 55% FTR	1,47±0,03 ^d	0,06±0,00 ^e
F4 45% FSG + 55% FTR	4,88±0,12 ^b	0,21±0,00 ^b
F5 60% FSR + 40% FTR	1,80±0,09 ^d	0,09±0,00 ^d
F6 60% FSG + 40% FTR	6,30±0,30 ^a	0,25±0,00 ^a

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas mesmas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. nd = não detectado. (*) Valores medidos experimentalmente; (**) valores calculados teoricamente.

No pão obtido apenas com FTR, também não foram detectadas rutina e quercetina; já nos pães incorporados de FSR e FSG, quanto maior o percentual das farinhas de trigo sarraceno, maiores os teores de rutina e quercetina detectados, sendo que os pães incorporados com FSG apresentaram maiores teores, devido à maior concentração desses compostos nas partes mais externas do grão.

Os teores médios de rutina teoricamente calculados através da incorporação de 30, 45 e 60% de farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) nas formulações foram de 0,95, 1,46 e 1,88 mg/100g, respectivamente, e os analiticamente encontrados nos pães após o

processamento foram 0,91, 1,47 e 1,80 mg/100g, respectivamente. Já, para os teores médios de quercetina teoricamente calculados, foram encontrados valores de 0,01, 0,02 e 0,03 mg/100g, respectivamente, e os analiticamente encontrados foram 0,04, 0,06 e 0,09 mg/100g.

Os teores médios de rutina teoricamente calculados através da incorporação de 30, 45 e 60% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) nas formulações foram de 3,68, 5,56 e 7,44 mg/100g, respectivamente, e os analiticamente encontrados nos pães após o processamento foram 3,21, 4,88 e 6,30 mg/100g, respectivamente. Para os teores médios de quercetina teoricamente calculados, foram encontrados valores de 0,03, 0,05 e 0,06 mg/100g, respectivamente, enquanto que os valores encontrados analiticamente foram 0,14, 0,21 e 0,25 mg/100g, respectivamente.

Os maiores valores detectados para quercetina nos pães com incorporação de FSR e FSG em relação aos teoricamente calculados e em relação às farinhas podem ser decorrentes da degradação de ligações glicosídicas da rutina, liberando quercetina aglicona (Kreft et al. 2003), devido à ação de enzimas e ao aquecimento durante o forneamento, como também observado por Rohn et al. (2007).

De acordo com Sedej et al. (2012) e Lee et al. (2015) a rutina e a quercetina são flavonoides majoritários no trigo sarraceno e encontram-se concentradas nas camadas mais externas do grão, entretanto, nesse estudo observou-se que os teores de rutina são até 100 vezes maiores que os teores de quercetina tanto na FSR, quanto na FSG.

Os resultados reforçam a possibilidade de aplicação tanto da FSR como da FSG em substituição à farinha de trigo na formulação de pães com a vantagem do incremento de rutina e quercetina, não identificadas na formulação com 100% de FTR.

Na Tabela 5, são apresentados os resultados de capacidade redutora total e capacidade antioxidante das FTR, FSR e FSG e das formulações incorporadas pelas FSR e FSG.

A capacidade redutora total na FSG (39,80 mg EAG/g) foi superior às observadas na FSR e FTR (Tabela 5). Conseqüentemente, quanto maior a proporção de FSG incorporada na formulação dos pães, maior foi a capacidade redutora total observada. Ainda que sejam extremamente baixas as quantidades, a farinha de trigo apresenta compostos fenólicos e derivados de baixo peso molecular em sua composição (Gallus e Jennings 1971). Tanto os compostos fenólicos do trigo, quanto do trigo sarraceno concentram-se nas camadas mais externas do grão (casca e farelo). Essas camadas são removidas durante o processo de moagem da FSR ou FTR, o que justifica a menor capacidade redutora nas farinhas refinadas de trigo sarraceno e de trigo comum (Li et al. 2013; Hung e Morita 2008). Entretanto, deve-se

ressaltar que a FSR apresentou um maior conteúdo de compostos fenólicos em relação à FTR, o que reforça o potencial de uso da FSR em formulações.

Tabela 5 - Resultados de capacidade redutora total e capacidade antioxidante (b.u.).

Farinhas	Capacidade redutora total (mg EAG/g)	Capacidade antioxidante ORAC ($\mu\text{mol ET/g}$)
FTR 100%	4,08 \pm 0,03 ^c	10,93 \pm 5,12 ^c
FSR 100%	5,10 \pm 0,01 ^b	21,54 \pm 5,16 ^b
FSG 100%	39,80 \pm 0,06 ^a	160,43 \pm 22,86 ^a
Pães		
C 100% FTR	4,74 \pm 0,02 ^e	15,82 \pm 2,96 ^g
F1 30% FSR + 70% FTR	3,36 \pm 0,02 ^f	13,99 \pm 1,70 ^f
F2 30% FSG + 70% FTR	8,27 \pm 0,01 ^c	23,39 \pm 3,82 ^d
F3 45% FSR + 55% FTR	5,00 \pm 0,04 ^d	19,42 \pm 2,22 ^e
F4 45% FSG + 55% FTR	13,74 \pm 0,05 ^b	38,05 \pm 2,00 ^b
F5 60% FSR + 40% FTR	4,87 \pm 0,02 ^d	26,97 \pm 2,13 ^c
F6 60% FSG + 40% FTR	14,54 \pm 0,05 ^a	43,42 \pm 1,97 ^a

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. EAG: equivalente de ácido gálico. ET: equivalente de Trolox.

A capacidade redutora total encontrada nas amostras analisadas deve-se não só à presença de rutina e quercetina, mas também a outros inúmeros compostos encontrados na forma livre ou ligados, como apontado nos estudos de Verardo et al. (2010), que identificaram mais de 30 compostos fenólicos livres na farinha de trigo sarraceno, e Verardo et al. (2011), que identificaram mais de 24 compostos na forma ligada na farinha de trigo sarraceno.

Como era esperado, a FSG apresentou a maior capacidade antioxidante, seguida pela FSR e a FTR. Devido à retirada de toda camada externa do grão, a FSR apresentou uma capacidade antioxidante baixa em relação à de grão inteiro, além de menores teores de rutina e quercetina, que são compostos majoritários no grão e responsáveis pela capacidade antioxidante (Lee et al. 2015).

Nas formulações de pão, foi possível observar que o aumento da capacidade antioxidante foi proveniente do incremento da FSR e da FSG; quanto maior a incorporação das farinhas de trigo sarraceno, maior foi a capacidade antioxidante. Entretanto, na formulação controle, houve um aumento da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante em relação à matéria prima FTR. Isso pode ser explicado pelo fato de que o reagente de Folin-Ciocalteu detecta todos os grupos fenólicos encontrados no extrato,

podendo ocorrer à detecção de outros grupos fenólicos, aumentando o teor no pão controle. Isto inclui os das proteínas, devido à presença do anel aromático de alguns aminoácidos como apontado por Zielinski e Kozłowska (2000), como as gliadinas presentes na farinha de trigo, que são solúveis em álcool.

Os resultados demonstram que as farinhas de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG) apresentam potencial para uso na panificação, sendo possível a elaboração de pães incorporados de até 45% de FSR ou FSG, sem grandes prejuízos para a qualidade tecnológica (volume específico e alveolagem), e levando-se em consideração que as formulações não foram aditivadas. Além disso, pode haver uma melhora nutricional, devido ao incremento de compostos funcionais provenientes do trigo sarraceno. As farinhas de trigo sarraceno, tanto na forma refinada quanto na de grão inteiro, superam a qualidade nutricional e funcional da farinha de trigo refinada. As formulações com substituição parcial da FTR por FSR e FSG apresentaram incrementos da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante, que podem estar associados principalmente aos teores de rutina e quercetina, compostos cada vez mais evidenciados pela redução do risco de doenças neurodegenerativas e cardiovasculares em diversos estudos científicos (Wang et al. 2010).

Os pães elaborados apresentaram um menor volume específico e uma maior firmeza quanto maior foi a incorporação das farinhas de trigo sarraceno, em relação ao controle com farinha de trigo. No entanto, não foram observados grandes prejuízos da qualidade tecnológica com a incorporação de até 45% de FSR e 30% de FSG. Levando-se em consideração que a incorporação de FSR e FSG proporcionou pães com maior conteúdo de rutina, quercetina, capacidade redutora total e capacidade antioxidante, a formulação com incorporação de até 45% de FSG também foi considerada promissora, já que proporcionou um aumento significativo dos compostos fenólicos, sendo uma forma viável de aproveitamento dos nutrientes e compostos bioativos provenientes do grão.

Referências

1. AACCI - American Association of Cereal Chemists International Approved methods of the AACC. 11th edition, St. Paul. **2010**.
2. Abdel-Aal, E.; Wood, P. J. Specialty grains for food and feed. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists. **2005**, pp.424.
3. AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 10.ed. Gaithersburg, Maryland, **1997**.

4. Bonafaccia, G.; Marocchini, M.; Kreft, I. Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*. **2003**, 80, 9-15.
5. Brennan, M. A.; Menard, C.; Roudaut, G.; Brennan, C. S. Amaranth, millet and buckwheat flours affect the physical properties of extruded breakfast cereals and modulates their potential glycaemic impact. *Starch-Stärke* **2012**, 64, 392-398.
6. Cauvain, S. P.; Young, L. S.; Tecnologia de panificação, 2º Ed., Manole Barueri, SP. **2009**.
7. Choi, S.; Ma, C. Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. *Food Research International*. **2006**, 39, 974-981.
8. Choy, A. L.; Morrison, P. D.; Hughes, J. G.; Marriott, P. J.; Small, D. M. Quality and antioxidant properties of instant noodles enhanced with common buckwheat flour. *Journal of Cereal Science*. **2013**, 57, 281-287.
9. Costantini, L.; Lukšić, L.; Molinari, R.; Kreft, I.; Bonafaccia, G.; Manzi, L.; Merendino, N. Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. *Food Chemistry*. **2014**, 165, 232-240.
10. Dávalos, A.; Miguel, M.; Bartolomé, B.; Lopez-Fandiño, R. Antioxidant activity of peptides derived from egg white proteins by enzymatic hydrolysis. *Journal of Food Protection*. **2004**, 67, 1939-1944.
11. Fabjan, N.; Rode, J.; Kosyir, I. J.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Kreft, I. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2003**, 51, 6452-6455.
12. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. URL: faostat3.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E. 06 mach 2017.
13. Gao, J.; Kreft, I.; Chao, G.; Wang, Y.; Liu, X.; Wang, L.; Wang, P.; Gao, X.; Feng, B. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch. *Food Chemistry*. **2016**, 190, 552-558.
14. Gallus, H. P. C., Jennings, A. C. Phenolic compounds in wheat flour and dough. *Australian Journal of biological Sciences*, **1971**, 24, 747-53.
15. Giménez-Bastida, J. A.; Piskula, M. K.; Zieliński, H.; Recent advances in processing and development of buckwheat derived bakery and non-bakery products – a review. *Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences*, **2015**, 65, 9-20.

16. Hirose, Y.; Fujita, T.; Ishii, T.; Ueno, N. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan. *Food Chemistry*. **2010**, 119, 1300-1306.
17. Holasová, A. M.; Fiedlerova, V.; Smrcinova, H.; Orsak, M.; Lachman, J.; Vavreinova, S. Buckwheat: the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Research International*. **2002**, 35, 207-211.
18. Houben, A.; Hochstotter, A.; Becker, T. Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. *European Food Research Technology*. **2012**, 235, 195-208.
19. Huber, L. S.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Rodrigues, M. I. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, **2007**, 66, 142-151.
20. Hung, P. V.; Morita, N. Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities. *Food Chemistry*. **2008**, 109, 325-331.
21. Inglett, G. E.; Chen, D.; Berhow, M.; Lee, S. Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions. *Food Chemistry*. **2011**, 125, 923-929.
22. Kreft, I.; Fabjani, N.; Germ, M. Rutin in buckwheat - Protection of plants and its importance for the production of functional food. *Fagopyrum*. **2003**, 20, 7-11.
23. Lee, L. S.; Choi, E.; Kim, C. H.; Sung, J.; Kim, Y. B.; Seo, D.; Choi, H. W.; Choi, Y.; Kum, J.; Park, J. D. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. *Journal of Cereal Science*. **2015**, 68, 181-186.
24. Li, F. H.; Ya, Y.; Yang, X. L.; Tao, S. Y.; Ming, J. Phenolic profiles and antioxidant activity of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench and *Fagopyrum tartaricum* L.Gaerth) hulls, brans and flours. *Journal of Integrative Agriculture*. **2013**, 12, 1684-1693.
25. Lin, L.; Lui, H. M.; Yu, Y.; Lin, S.; Mau, J. L. Quality and antioxidant property of buckwheat enhanced wheat bread. *Food Chemistry*. **2009**, 112, 987-991.
26. Mariotti, M.; Pagani, A. M.; Lucisano, M. The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures. *Food Hydrocolloids*. **2013**, 30, 393-400.
27. Minolta. Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Osaka: Minolta Camera Co. Ltd., 49p. **1993**.

28. Rohn, S.; Buchner, N.; Driemel, G.; Rauser, M.; Kroh, L. W. Thermal degradation of onion quercetin glucosides under roasting conditions. *Journal Agriculture Food Chemistry*. **2007**, *55*, 1568-1573.
29. Schmiele, M.; Jaekel, L. Z.; Patricio, S. M. C.; Steel, C. J.; Chang, Y. K. Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. *International Journal of Food Science and Technology*. **2012**, *47*, 2141-2150.
30. Sedej, I.; Sakac, M.; Mandic, A.; Misan, A.; Tumbas, V.; Canadanovic-Brunet, J. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activities. *Journal of Food Science*. **2012**, *77*, 954-959.
31. Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V., Hadnadev, M. Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. *Journal Cereal Science*. **2011**, *54*, 347-53.
32. Szawara-Nowak, D.; Bączek, N.; Zieliński, H. Antioxidant capacity and bioaccessibility of buckwheat-enhanced wheat bread phenolics. *Journal Food Science Technol*, **2016**, *53*, 621-630.
33. Singleton, V. L.; Rossi, J. A. Jr. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. **1965**, *3*, 144-158.
34. Skrabanja, V.; Kreft, I.; Golob, T.; Modic, M. S.; Ikeda, S.; Ikeda, K.; Kreft, S.; Bonafaccia, G; Knapp, M.; Kosmelj, K. Nutrient content in buckwheat milling fractions. *Cereal Chemistry*. **2004**, *81*, 172-176.
35. Sobota, A.; Rzedzicki, Z.; Zarzycki, P.; Kuzawinska, E. Application of common wheat bran for the industrial production of high-fibre pasta. *International Journal of Food Science and Technology*. **2015**, *50*, 111-119.
36. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. International union of pure and applied chemistry: harmonized guidelines for singlelaboratory validation of methods of analysis. *Pure Applied Chemistry*. **2002**, *74*, 835-855.
37. Torbica, A.; Hadnacev, M.; Dapcevi, T. Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. *Food Hydrocolloids*. **2010**, *24*, 626-632.
38. Torbica, A.; Hadnadev, M.; Hadnadev, T. D. Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. *Food Research International*. **2012**, *48*, 277-283.

39. Verardo V.; Arráez-Román, D.; Segura-Carretero, A.; Marconi, E.; Fernández-Gutiérrez, A.; Caboni, M. F. Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC-ESI-TOF-MS). *Journal of Cereal Science*. **2010**, 52, 170-176.
40. Verardo V.; Arráez-Román, D.; Segura-Carretero, A.; Marconi, E.; Fernández-Gutiérrez, A.; Caboni, M. F. Determination of free and bound phenolic compounds in buckwheat spaghetti by RP-HPLC-ESI-TOF-MS: effect of thermal processing from farm to fork. *Journal of Cereal Science*. **2011**, 59, 7700-7707.
41. Wang, J.; Zhang, Q.; Zhang, Z.; Song, H.; Li, P. Potential antioxidant and anticoagulant capacity of low molecular weight fucoidan fractions extracted from *Laminaria japonica*. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2010**, 46, 6-12.
42. Watanabe, M. Catechins as antioxidants from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **1998**, 46, 839-845.
43. Wijngaard, H.; Renzetti, S.; Arendt, E. K. Microstructure of buckwheat and barley during malting observed by confocal scanning laser microscopy and scanning electron microscopy. *Journal of the Institute of Brewing*. **2007**, 113, 34-41.
44. Zhang, M.; Chen, H.; Li, J.; Pei, Y.; Liang, Y. Antioxidant properties of tartary buckwheat extracts as affected by different thermal processing methods. *Food Science and Technology*. **2010**, 43, 181-185.
45. Zieliński, H.; Kozłowska, H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *Journal Agriculture Food Chemistry*. **2000**, 48, 2008-2016.

ARTIGO 2

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO (*Fagopyrum
esculentum* Moench) REFINADA E DE GRÃO INTEIRO NAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DA FARINHA DE TRIGO (*Triticum aestivum* L.)**

Autores: Lara T. G. F. Brites; Juliana B. Araujo; Caroline J. Steel

O artigo será submetido à revista International Journal of Food Science & Technology.

ARTIGO 2 - EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO (*Fagopyrum esculentum* Moench) REFINADA E DE GRÃO INTEIRO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA FARINHA DE TRIGO (*Triticum aestivum* L.)

Lara T. G. F. Brites¹; Juliana B. Araujo¹; Caroline J. Steel^{1*}

¹Departamento de Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

*Autor Correspondente. Fone:+55 19 3521 4004 E-mail: steel@unicamp.br

Resumo

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) é um pseudocereal que vêm se destacando no cenário mundial da pesquisa, devido à sua rica composição nutricional, sendo uma matéria-prima com potencial para a panificação com apelo funcional. Neste estudo, avaliaram-se as propriedades reológicas de massas com a substituição parcial (30 e 45%) da farinha de trigo refinada (FTR) por farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG), utilizando-se análises convencionais de caracterização reológica de farinhas e a análise por MixolabTM, para prever o comportamento na produção de pães. Foram observadas diferenças significativas entre os parâmetros avaliados, principalmente com a adição de 45% de FSG, com a redução do tempo de desenvolvimento da massa (TDM), da estabilidade (E), da tendência à retrogradação e da consistência (C1). As análises utilizadas foram adequadas para prever o comportamento dos *blends*, bem como, indicam que a substituição por até 45% de FSR e 30% de FSG pode ser promissora na produção de pães adequados tecnologicamente com os benefícios nutricionais do trigo sarraceno.

Palavras-chave: trigo sarraceno, reologia, farinografia, extensografia, alveografia, RVA, MixolabTM.

Abstract

Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) is a pseudocereal that stands out in the research scenario worldwide, due to its nutritional composition, being a raw material with potential for use in bakery products with a functional appeal. In this study, the rheological properties of doughs with partial substitution (30 and 45%) of refined wheat flour (RWF) by refined buckwheat flour (RBW) and whole grain buckwheat flour (WBF) were evaluated using

conventional rheological characterization of flour and analysis by the MixolabTM, to predict behavior during the production of breads. Significant differences were observed between the parameters, mainly with the addition of 45% FSG, with the reduction of dough development time (DDT), stability (E), the tendency to retrograde and consistency (C1). The analyses were adequate to predict the behavior of the blends, indicating that the substitution by up to 45% RBF and 30% WBF could be promising for the production of technologically adequate breads with the nutritional benefits of buckwheat.

Keywords: Buckwheat, rheology, farinograph, extensograph, alveograph, RVA, MixolabTM.

1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de produtos funcionais devido a uma preocupação dos consumidores com suas dietas e saúde, levou as diversas áreas da tecnologia de alimentos a desenvolver novos produtos (Costantini et al., 2014).

Os compostos fenólicos são alguns dos elementos responsáveis por promover benefícios funcionais, devido aos seus efeitos positivos na diminuição do risco de doenças crônicas. Tendo isso em vista, o trigo sarraceno vem sendo estudado por suas características nutricionais e funcionais (Sedej et al., 2011). O trigo sarraceno é um pseudocereal que possui um alto teor de amido, proteínas, minerais e fibras, e não contém glúten. Além disso, possui uma alta quantidade de compostos fenólicos, geralmente maior do que o encontrado em diversos cereais (Costantini et al., 2014; Fessas et al., 2008).

Contudo, a incorporação de farinha de trigo sarraceno pode provocar mudanças nas propriedades reológicas das massas de pães e, conseqüentemente, na qualidade final dos pães, especialmente por não conter glúten e, no caso da farinha de grão de inteiro, também pela presença de fibras (Hadradev et al., 2011).

O conhecimento do comportamento de massas na panificação é extremamente importante, pois pode ajudar a prever as características finais do produto. Para isso, são realizados testes reológicos, e outros, para simular o que ocorre durante o processamento. Os principais testes utilizados para determinar a qualidade de farinhas são a farinografia, a extensografia, a alveografia e a análise de propriedades de pasta (testes reológicos), e as análises de Falling Number (que é uma medida indireta do teor de α -amilase da farinha) e a determinação dos teores e índice de glúten (Nogueira et al., 2015).

Os testes reológicos auxiliam a prever as características de processamento das massas e a qualidade dos produtos finais. O farinógrafo é utilizado para determinar a absorção de água da farinha e indicar o desempenho das massas na etapa de mistura. Já o Rapid Visco

Analyser (RVA) é utilizado para determinar as propriedades de pasta do amido, durante o aquecimento e agitação mecânica. Os equipamentos extensógrafo e alveógrafo são utilizados para obter informações sobre as propriedades viscoelásticas da massa (elasticidade e extensibilidade), durante as etapas de descanso e fermentação.

Tendo em vista que o número de análises que devem ser realizadas para a caracterização das farinhas é extenso e que o processo completo de caracterização é longo, novos equipamentos estão sendo empregados para tal caracterização, como o MixolabTM (Torbica et al., 2016). O MixolabTM tem sido utilizado para determinar as propriedades reológicas de farinhas e analisar o comportamento das massas formadas, predizendo as características tecnológicas dos pães. O equipamento consegue apresentar parâmetros de comportamento das massas durante a mistura, absorção de água, gelatinização e retrogradação do amido, entre outros (Blandino et al., 2015). Determina-se o comportamento termomecânico da massa, ou seja, com o MixolabTM se obtêm parâmetros similares aos obtidos com o farinógrafo e o RVA em conjunto.

O presente estudo teve como objetivo avaliar as propriedades reológicas da substituição parcial da farinha de trigo por farinha de trigo sarraceno refinado e de grão inteiro, utilizando as análises convencionais de caracterização de farinhas e a análise no MixolabTM, verificando o comportamento dos *blends* testados e a possibilidade da produção de pães.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os grãos de trigo sarraceno foram adquiridos do Grupo Pozza (Lagoa dos Três Cantos, BRA) e moídos em moinho experimental Brabender Quadrumat Senior (Duisburg, ALE), nas passagens de quebra e redução, sendo a farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) composta das frações de quebra e redução e a farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) composta por todas as frações (quebra, redução, farelo e farelinho). A FSG passou também por moinho granulador de facas e martelo, (modelo 74064G, Treu S.A., BRA) e peneira separadora de aberturas 3,20 e 1,25 mm (ARTIGO 1).

A farinha de trigo refinada (FTR) utilizada apresentou teores de umidade de $13,19 \pm 0,07$, proteínas de $10,29 \pm 0,04$, extrato etéreo de $1,13 \pm 0,20$, cinzas $0,53 \pm 0,01$ e fibra alimentar total de $2,07 \pm 0,15\%$. A farinha de trigo sarraceno refinada (FSR), por sua vez, apresentou teores de umidade de $13,19 \pm 0,37$, proteínas de $4,56 \pm 0,15$, extrato etéreo de $0,70 \pm 0,02$, cinzas de $0,62 \pm 0,02$, e fibra alimentar total de $2,29 \pm 0,20\%$. E a farinha de trigo

sarraceno de grão inteiro (FSG) apresentou teores de umidade $11,30\pm 0,05$, proteínas de $10,21\pm 0,90$, extrato etéreo de $2,12\pm 0,07$, cinzas de $1,97\pm 0,03$, e fibra alimentar total de $21,67\pm 0,91\%$ (ARTIGO 1). Destacam-se os maiores teores de extrato etéreo, cinzas e, principalmente, fibra alimentar da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG).

Para a caracterização reológica, foram utilizados 100% FTR, e *blends* de 30 e 45% FSR ou FSG em substituição à FTR.

2.2 Métodos

2.2.1 Teores e índice de glúten

Os teores de glúten úmido e seco e o índice de glúten foram determinados na farinha de trigo utilizando-se o sistema Glutomatic (Perten Instruments, Hägersten, Suécia), de acordo com o método 38-12.02 da AACCI (2010).

2.2.2 Atividade diastásica

A atividade diastásica da farinha de trigo foi analisada no equipamento Falling Number FN 1800 (Perten Instruments, Hägersten, Suécia), de acordo com o método 56-81.03 da AACCI (2010).

2.2.3 Propriedades farinográficas

As propriedades farinográficas da farinha de trigo e dos *blends* foram determinadas utilizando-se um farinógrafo (modelo 827505, Brabender, Duisburg, ALE), segundo o método 54-21.01 da AACCI (2010). Os parâmetros avaliados foram absorção de água (AA), tempo de desenvolvimento (TD), tempo de chegada (TC), tempo de saída (TS), estabilidade (E) e índice de tolerância à mistura (ITM). Os parâmetros farinográficos foram expressos em porcentagem para AA; minutos para TD, TC, TS e E; e em unidades farinográficas (UF) para ITM.

2.2.4 Propriedades de pasta (viscoamilográficas)

As propriedades de pasta da farinha de trigo e dos *blends* foram determinadas no Rapid Visco Analyser (RVA 4500, Perten Instruments, AUS), utilizando-se o software Thermocline for Windows, versão 2.3 (Jessup, USA), e o perfil Standard 1, com 3 g de amostra, segundo a metodologia 162 do ICC (1996), em triplicata. Foram avaliados os parâmetros temperatura de pasta (TP), viscosidade máxima (VM), viscosidade mínima (V_{mín}), viscosidade final (VF), *breakdown* (BD) e *setback* (SB). Todos os parâmetros de viscosidade de pasta foram expressos em cP, com exceção de TP em °C.

2.2.5 Propriedades termomecânicas em Mixolab™

O comportamento termomecânico em Mixolab™ (Chopin, Tripette et Renaud, França) foi determinado na farinha de trigo e nos *blends* de acordo com o método 54-60.01 (AACCI, 2010), utilizando o protocolo Chopin +. Foram utilizados 75 g de amostra para cada ensaio, sendo estes realizados em triplicata. Os parâmetros obtidos foram: absorção de água (%) ou porcentagem de água necessária para a massa produzir um torque de 1,1 N; estabilidade (minutos) ou tempo até perda de consistência até valor inferior a 11% da consistência máxima atingida durante a mistura; C1: consistência máxima; C2: enfraquecimento proteico (minutos) com base no torque e no aumento da temperatura; C3: torque máximo durante o aquecimento, representando a taxa de gelatinização do amido; C4: torque mínimo durante o aquecimento, indicando a estabilidade do gel de amido formado; C5: torque após o resfriamento a 50 °C, representando a taxa de retrogradação durante o resfriamento; e também foram calculados (C3 – C4), a estabilidade durante o aquecimento; e (C5 – C4), que indica a tendência à retrogradação após o resfriamento, indiretamente a taxa de endurecimento dos pães.

2.2.6 Propriedades extensográficas

As propriedades extensográficas da farinha de trigo e dos *blends* foram analisadas em extensógrafo (modelo 860703, Brabender, Duisburg, ALE), segundo o método 54-10.01 da AACCI (2010). Os parâmetros avaliados foram: resistência à extensão (R), resistência máxima (R_m), extensibilidade (E) e número proporcional ($D = R/E$). Os parâmetros foram expressos em unidades extensográficas (UE) para R e R_m; em mm para E e em UE/mm para D.

2.2.7 Propriedades alveográficas

As propriedades alveográficas da farinha de trigo e dos *blends* foram analisadas em alveógrafo Chopin (Villeneuve-la-Garenne, França), segundo o método 54-30.02 da AACCI (2010). Os parâmetros avaliados foram: pressão máxima (P), abscissa média de ruptura (L), índice de configuração da curva (P/L) e energia de deformação da massa (W), sendo expressos em mm para P e L e em 10⁻⁴ J para W.

2.2.8 Análise estatística

Todas as análises reológicas foram realizadas em triplicata. Os resultados foram avaliados utilizando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, USA) utilizando ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade diastásica da farinha de trigo foi de $493,50 \pm 12,26$ segundos, com teores de $29,33 \pm 0,40\%$ para o glúten úmido (GU) e $10,04 \pm 0,26\%$ para o glúten seco (GS), e índice de glúten de $93,43 \pm 4,89\%$, indicando boa qualidade para panificação.

Os resultados para as propriedades farinográficas, viscoamilográficas e termomecânicas (MixolabTM) estão apresentados na Tabela 1.

Em relação às propriedades farinográficas, notou-se que a incorporação de FSR diminuiu a absorção de água nos *blends* em relação ao controle (100% FTR), resultado esperado já que essa farinha não possui as proteínas formadoras da rede de glúten, fazendo com que a absorção de água seja menor. Nos *blends* incorporados de 30% FSG e 45% FSG também houve diferença significativa na absorção de água em relação à amostra controle (100% FTR), entretanto, houve uma maior absorção de água em relação aos *blends* com FSR, pois as matérias-primas ricas em fibras, como FSG, tendem a absorver mais água, devido à capacidade de absorção de água das fibras, com modificações nas propriedades reológicas da mistura (Almeida et al., 2010).

Pode-se observar, para o tempo de chegada, que os *blends* com 30 e 45% FSR não diferiram dos resultados de 100% FTR, entretanto o *blend* com 45% FSG apresentou um maior tempo em relação a 100% FTR, devido à maior quantidade de fibras de FSG, que além de diluir a rede de glúten, têm uma velocidade de hidratação menor que a das proteínas, gerando um tempo de chegada maior (Schmiele et al., 2012).

O tempo de desenvolvimento da massa e a estabilidade diminuíram com a incorporação tanto de 30 e 45% FSR, como de 30 e 45% FSG. Uma maior diluição da rede de glúten nas misturas, e maior teor de amido na FSR, e de fibras na FSG, trazem como consequência menor tempo de desenvolvimento da massa e menor estabilidade, já que farinhas com rede de glúten mais fraca são menos estáveis (Li et al., 2015). O mesmo comportamento também foi observado por Özer et al. (2010), que encontraram valores mais baixos de estabilidade com incorporações de 10, 20, 30 e 40% de trigo sarraceno de grão inteiro em farinha de trigo branca.

O ITM dos *blends* aumentou com a incorporação de 30% de FSR e FSG, e a incorporação de 45% FSR e FSG não apresentou diferença significativa em relação a 100% FTR.

Tabela 1. Propriedades farinográficas, viscoamilográficas e termomecânicas (Mixolab™) nos *blends* de FTR com incorporação de FSR e FSG.

	<i>Blends</i>				
	100% FTR (controle)	30% FSR/ 70% FTR	30% FSG/ 70% FTR	45% FSR/ 55% FTR	45% FSG/ 55% FTR
Parâmetros farinográficos					
AA%	58,30±0,57 ^a	53,67±0,35 ^c	56,93±0,21 ^b	52,00±0,20 ^d	57,03±0,15 ^b
TC (min)	1,2±0,07 ^{bc}	0,95±0,10 ^c	1,30±0,17 ^b	0,93±0,08 ^c	4,73±0,13 ^a
TDM (min)	11,80±0,35 ^a	7,30±0,36 ^b	7,07±0,59 ^b	6,37±0,06 ^b	7,37±0,76 ^b
TS (min)	17,37±0,80 ^a	11,39±0,54 ^c	11,23±0,12 ^c	14,67±1,43 ^b	13,67±0,35 ^b
E (min)	16,17±0,87 ^a	10,43±0,58 ^c	9,93±0,21 ^c	13,73±1,39 ^b	8,93±0,25 ^c
ITM (UF)	25,33±2,31 ^c	44,33±2,51 ^a	35,67±2,52 ^b	21,67±4,04 ^c	24,67±2,08 ^c
Propriedades viscoamilográficas					
Temperatura de pasta (°C)	84,87±0,24 ^a	84,68±0,40 ^a	81,89±2,50 ^a	71,38±0,25 ^b	71,52±3,90 ^b
Viscosidade máxima (cP)	1797±58 ^b	1922±48 ^b	1666±23 ^{cd}	2489±38 ^a	1567±76 ^d
Viscosidade mínima (cP)	845±12 ^c	1095±35 ^b	1165±11 ^b	1758±21 ^a	1183±55 ^b
Viscosidade final (cP)	2086±99 ^c	2330±72 ^b	2290±21 ^b	3479±32 ^a	2318±76 ^b
<i>Breakdown</i> (cP)	951±62 ^a	827±28 ^b	501±20 ^d	731±19 ^c	384±24 ^c
<i>Setback</i> (cP)	1207±47 ^{bc}	1268±70 ^b	1125±22 ^c	1720±19 ^a	1111±41 ^c
Propriedades termomecânicas em Mixolab™					
Absorção de água (%)	57,70±0,10 ^a	53,70±0,05 ^c	56,90±0,24 ^b	53,60±0,07 ^c	57,80±0,19 ^a
C1 (min)	9,96±0,58 ^a	9,54±0,28 ^a	5,42±0,42 ^b	5,33±0,35 ^b	5,25±0,24 ^b
C2 (Nm)	0,59±0,01 ^a	0,48±0,01 ^{bc}	0,44±0,01 ^{cd}	0,49±0,02 ^b	0,41±0,02 ^d
C3 (Nm)	2,01±0,05 ^b	2,10±0,04 ^a	1,77±0,01 ^c	2,16±0,01 ^a	1,74±0,01 ^c
C4 (Nm)	1,93±0,05 ^b	2,06±0,07 ^{ab}	1,59±0,05 ^c	2,08±0,04 ^a	1,54±0,03 ^c
C5 (Nm)	3,45±0,02 ^b	3,77±0,06 ^a	2,80±0,03 ^c	3,80±0,05 ^a	2,86±0,05 ^c
C3 – C4 (Nm)	0,08±0,01 ^b	0,05±0,04 ^b	0,19±0,05 ^a	0,08±0,03 ^b	0,20±0,04 ^a
C5 – C4 (Nm)	1,52±0,03 ^b	1,71±0,06 ^a	1,22±0,05 ^c	1,72±0,01 ^a	1,32±0,04 ^c
Estabilidade (min)	11,15±0,36 ^a	10,03±0,28 ^b	10,68±0,27 ^{ab}	7,82±0,06 ^d	9,11±0,24 ^c

(*) Médias seguidas de uma mesma letra nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. AA: Absorção de água; TC: Tempo de chegada; TDM: Tempo de desenvolvimento da massa; E: Estabilidade; TS: Tempo de saída; ITM: Índice de tolerância à mistura; UF: Unidades farinográficas; C1: consistência; C2: enfraquecimento proteico; C3: torque máximo durante o aquecimento (gelatinização); C4: torque mínimo durante o aquecimento; C5: torque após resfriamento a 50 °C; (C3 – C4): estabilidade durante o aquecimento; (C5 – C4): tendência à retrogradação.

Segundo Almeida et al. (2010), quanto maior o ITM, menor é a resistência da massa a danos mecânicos. Os resultados encontrados nos *blends* de 30% FSR e 30% FSG indicam que a massa formada seria mais suscetível ao *overmixing*. Já a diminuição dos valores nos *blends*

de 45% FSR e 45% FSG, que não diferiram estatisticamente de 100% FTR, pode ser dita como um falso resultado, devido à formação de massas mais rígidas, causada pela diluição da rede de glúten e maior presença de fibras no *blend* de 45% FSG, e a presença de alto teor de amido no *blend* de 45% FSR, que atrapalharam a interpretação dos resultados obtidos no equipamento (Li et al., 2015).

Em relação aos parâmetros viscoamilográficos, nota-se que a incorporação de 30% FSR e 30% FSG não alterou a temperatura de pasta em relação a 100% FTR, indicando que o início da gelatinização do amido não foi afetado por estas incorporações de trigo sarraceno. Já as incorporações de 45% FSR e 45% FSG resultaram em uma diminuição da temperatura de empastamento em relação a 100% FTR e aos *blends* 30% FSR e 30% FSG.

Para os parâmetros viscosidade máxima, viscosidade mínima, viscosidade final e *setback* os maiores valores foram observados no *blend* de 45% FSR. A farinha de trigo sarraceno refinada apresenta uma alta concentração de amido em sua composição e também um maior teor de amilose, que resulta em géis de amido mais viscosos, e que explicam os resultados de viscosidade final e *setback* mais elevados (Abdel-Aal e Wood, 2005).

A viscosidade máxima diminuiu para os *blends* incorporados de FSG, o que pode ser explicado pela maior presença de fibras e, conseqüentemente, menor concentração de amido, diminuindo a interação entre os grânulos de amido (Inglett et al., 2009). Já a viscosidade final aumentou em relação a 100% FTR, indicando que após o resfriamento houve um aumento da viscosidade.

A amostra de 100% FTR apresentou maior *breakdown*, seguido pelos *blends* com incorporação de 30% e 45% FSR e 30% e 45% FSG. Aparentemente, o amido do trigo sarraceno apresentou maior resistência à agitação mecânica sob aquecimento e as fibras da FSG exerceram um efeito protetor. Mariotti et al. (2008) encontraram o mesmo comportamento para farinhas integrais de trigo sarraceno, que tiveram valores muito baixos de *breakdown*.

De acordo com Demiate et al. (2011), o *breakdown* é caracterizado pela instabilidade durante o cozimento e agitação mecânica, com o decréscimo da viscosidade aparente das pastas de amido, o que indica que menores valores deste parâmetro demonstram uma maior estabilidade durante o cozimento da pasta sob agitação.

Analisando as propriedades termomecânicas avaliadas no MixolabTM foi possível observar-se que a absorção de água diminuiu com a adição de FSR e FSG. O mesmo comportamento foi verificado na absorção de água obtida pela análise de farinografia. Já para a consistência máxima (C1) da massa, houve uma diminuição nos *blends* com incorporação

de 30% FSG, 45% FSR e 45% FSG, em relação a 100% FTR e à incorporação de 30% FSR, que não apresentaram diferença significativa entre si quanto à C1. Essa diminuição se dá principalmente devido à diluição do glúten e à qualidade proteica das farinhas de trigo sarraceno, que não formam uma massa coesa durante a mistura (Alvarez-Jubete et al., 2010).

Quanto a C2, que tem relação com o enfraquecimento proteico durante a mistura e aquecimento da farinha de trigo e dos *blends*, foi possível verificar que quanto maior a incorporação de FSR e FSG, menor o valor de C2, em consequência à diluição do glúten da FTR e à incapacidade de FSR ou FSG formar massas com características semelhantes à obtida exclusivamente com FTR, devido à composição proteica (globulinas e albuminas), teor de fibras e conteúdo de amido presente nessas farinhas, sendo o mesmo comportamento observado no parâmetro estabilidade da massa pelo farinógrafo.

Esses resultados encontrados no MixolabTM estão de acordo com os encontrados na estabilidade farinográfica, já que na análise de farinografia também houve a diminuição da estabilidade da massa com a incorporação das farinhas de trigo sarraceno.

Em C3, que mede o torque máximo durante o aquecimento ou a gelatinização do amido, observa-se que as maiores viscosidades de pasta ocorreram nos *blends* com incorporação de 30 e 45% FSR, seguidos por 100% FTR, 30% e 45% FSG, consecutivamente, o que demonstra uma maior concentração de amido gelatinizado nos *blends* com FSR, devido a esta ser uma farinha refinada, onde há maior concentração de amido. Já a menor gelatinização nos *blends* com FSG pode ser explicada devido à quantidade de fibras que diluem o amido total encontrado nos grãos e atrapalham a gelatinização do amido (Torbica et al., 2010). Esses resultados estão de acordo com os dados encontrados para a viscosidade máxima na análise viscoamilográfica.

Com a incorporação de FSG, foi observado menor torque durante o aquecimento (C4), bem como após o resfriamento (C5), enquanto os *blends* com FSR apresentaram os maiores valores para ambos os parâmetros. Na estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4), os *blends* com FSG se apresentaram mais estáveis em relação aos com FSR e 100% FTR. Os *blends* com FSG apresentaram menor tendência à retrogradação do amido (C5 – C4), possivelmente devido à diluição do amido disponível pela maior presença de fibras e devido às fibras atrapalharem a reorganização das cadeias de amido, podendo contribuir com o menor endurecimento de pães elaborados durante a estocagem (Sedej et al., 2011; Hadnadev et al., 2011).

Já os *blends* com FSR apresentaram a maior tendência à retrogradação, devido à maior concentração de amido na farinha refinada. Esses resultados também podem ser confirmados

pela análise viscoamilográfica, onde os *blends* com FSG apresentaram menor *breakdown*, se apresentando mais estáveis, e com menor *setback*. Apesar de a análise viscoamilográfica contar com uma quantidade maior de água para a gelatinização do amido, do que a análise no MixolabTM, os resultados obtidos em ambas as análises apresentaram o mesmo comportamento, como também apontado no estudo de Schmiele et al. (2016).

Em relação aos parâmetros viscoamilográficos e às propriedades termomecânicas em MixolabTM, deve-se levar em consideração que os amidos de distintas fontes botânicas possuem propriedades diferentes, devido às características dos grânulos, como tamanho, forma, teor de amilose e amilopctina, entre outros (Hoseney, 1994). Sendo assim, é evidente que a farinha de trigo e a farinha de trigo sarraceno apresentam propriedades diferentes. Além disso, as matérias primas estudadas não são amidos isolados, mas farinhas, o que auxilia a compreensão dos resultados encontrados. A FSR apresenta uma grande proporção de amido e baixa porcentagem de outros componentes (proteínas, fibras, minerais e lipídeos), que podem interferir nas propriedades de pasta. A FSG, apesar de se tratar de uma matéria prima do mesmo grão, com o mesmo amido, possui grande quantidade de fibras e outros componentes (proteínas, minerais e lipídeos), que alteram as propriedades de pasta, o que pode justificar a diferença encontrada entre as farinhas de trigo sarraceno. De acordo com Drobot et al. (2014), as fibras do trigo sarraceno podem reter água e atrapalhar as propriedades de gelatinização dos grânulos de amido. Já na FTR há uma influência significativa das proteínas formadoras da rede de glúten, que segundo Chen et al. (2010), podem interagir por meio de ligações com a superfície dos grânulos de amido, impedindo uma maior interação com a água, podendo afetar a gelatinização e a estabilidade da pasta.

Na Tabela 2, são apresentados os resultados para os parâmetros extensográficos e alveográficos da amostra 100% FTR e dos *blends* com incorporação de 30 e 45% de FSR e FSG.

Os resultados da incorporação de 30% FSR e FSG não apresentaram diferença significativa em relação a 100% FTR quanto à resistência a 45 min. Entretanto, pode-se observar que a incorporação de 30 e 45% FSR ou FSG diminuiu a resistência à extensão da massa dos *blends* em todos os demais tempos (90 e 135 min) em relação a 100% FTR. O que ocorre nas amostras com incorporação de FSR e FSG é que há uma diluição do glúten e torna-se mais difícil a formação de uma rede com maior resistência ou elasticidade. No caso dos *blends* com FSG, a presença das fibras também pode ocasionar a diminuição da resistência da rede de glúten formada, pois elas atrapalham a interação das proteínas, o que acaba enfraquecendo a rede (Schmiele et al., 2012).

Tabela 2. Parâmetros extensográficos e alveográficos de diferentes incorporações de farinhas de trigo sarraceno refinado e de grão inteiro na farinha de trigo refinada.

Parâmetros Extensográficos						
Misturas/tempos (min)	R (EU)			Rm (EU)		
	45	90	135	45	90	135
100% FTR	483,00±35,55 ^a	661,33±24,54 ^a	727,33±16,29 ^a	701±39,51 ^a	939±31,95 ^a	996±10,97 ^a
30% FSR/70% FTR	415,00±9,64 ^{ab}	485,00±37,24 ^c	463,00±7,00 ^c	440±13,01 ^b	505±35,91 ^c	481±12,42 ^c
30% FSG/70% FTR	428,00±19,29 ^{ab}	572,67±4,04 ^b	614,00±35,54 ^b	444±20,26 ^b	596±20,07 ^b	629±39,95 ^b
45%FSR/55% FTR	241,67±39,12 ^c	287,67±21,78 ^d	249,67±22,94 ^d	243±37,81 ^c	290±22,61 ^d	258±20,60 ^d
45%FSG/55% FTR	392,67±2,52 ^b	507,67±32,87 ^{bc}	467,00±9,54 ^c	396±4,00 ^b	525±31,18 ^{bc}	473±11,14 ^c
Misturas/tempos (min)	E (mm)			D (EU/mm)		
	45	90	135	45	90	135
100% FT	160,67±8,74 ^a	142,00±6,56 ^a	136,33±4,51 ^a	3,00±0,36 ^{bc}	4,67±0,21 ^c	5,33±0,21 ^{bc}
30% FSR/70% FTR	111,33±1,15 ^b	101,00±2,64 ^b	100,33±1,15 ^b	3,73±0,12 ^{ab}	4,80±0,53 ^{bc}	4,60±0,02 ^c
30% FSG/70% FTR	111,67±2,52 ^b	98,33±7,23 ^b	91,00±2,64 ^{bc}	3,80±0,26 ^{ab}	5,87±0,38 ^{ab}	6,77±0,57 ^a
45%FSR/55% FTR	89,67±6,43 ^c	80,67±6,65 ^c	80,00±9,54 ^c	2,73±0,55 ^c	3,57±0,32 ^d	3,17±0,21 ^d
45%FSG/55% FTR	84,67±7,09 ^c	75,33±6,51 ^c	79,67±6,43 ^c	4,63±0,41 ^a	6,73±0,51 ^a	5,90±0,34 ^{ab}
Parâmetros Alveográficos						
Misturas	P (mm)	L (mm)	P/L	W (10⁻⁴ J)		
100% FT	100,77±5,13 ^b	61,00±2,65 ^a	1,64±0,14 ^b	271,07±24,95 ^a		
30% FSR/70% FTR	92,12±2,04 ^b	38,33±2,31 ^b	2,35±0,30 ^b	127,00±3,58 ^b		
30% FSG/70% FTR	128,22±14,64 ^a	24,33±3,21 ^c	5,37±1,22 ^a	133,29±22,17 ^b		
45%FSR/55% FTR	85,69±2,41 ^b	29,67±3,05 ^c	2,90±0,24 ^b	107,43±13,73 ^b		
45%FSG/55% FTR	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		

(*) Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. R: Resistência; Rm: Resistência Máxima; E: Extensibilidade; D: Número proporcional (Resistência/Extensibilidade); UE: unidades extensográficas; P: pressão máxima; L: abscissa média de ruptura; W: energia de deformação da massa.

De acordo com Sehn (2015), quanto maior o número de partículas de fibra na massa, maior é o efeito de ruptura na rede de glúten, afetando as características da massa, o que justifica a diminuição da resistência à extensão nos *blends* com FSG.

A incorporação da FSR contribuiu para uma redução mais acentuada da resistência (R e R_m) quando comparada aos resultados encontrados nos *blends* com FSG. Esse fato pode ser justificado pela presença das fibras, que dão origem a uma massa mais firme, gerando uma maior resistência nos *blends* com FSG em relação aos com FSR (Morris e Morris, 2012).

Para a resistência máxima, observou-se uma tendência semelhante à resistência, com a diminuição do parâmetro com a incorporação de FSR e FSG. Keentok et al. (2002) avaliaram diferentes tipos de farinhas de trigo comerciais e encontraram resultados de 475 a 500 UE para farinhas consideradas adequadas para panificação, valores bem próximos ao obtido para o *blend* com incorporação de 30% FSR.

Em relação à extensibilidade, observou-se que, para todas as amostras, este parâmetro diminuiu com o passar do tempo de 45 a 90 e a 135 minutos e com a incorporação de FSR e FSG (sendo menor para as maiores incorporações, 45%), demonstrando que esta adição também alterou esta característica viscoelástica da massa. Wang et al. (2002) relataram que as fibras interagem com as proteínas, facilitam a ruptura da matriz do glúten e prejudicam a extensibilidade e expansão da massa.

O número proporcional apresentou o maior valor para o *blend* com 45% FSG, mas não apresentou diferença para os *blends* com 30% FSR e 30% FSG, no tempo de 45 minutos, seguidos pelos *blends* de 100% FTR e 45% FSR. Notou-se também que os maiores valores de D foram encontrados no tempo de 135 minutos para os *blends* 100% FTR e 30% FSG e de 90 minutos para os *blends* de 30 e 45% FSR e 45% FSG. Valores muito baixos do número proporcional podem indicar a produção de um pão com um volume menor, devido à excessiva extensibilidade, assim como valores muito altos indicam uma elasticidade em excesso da massa, impedindo que ela se expanda com a produção de gás, mas este é um parâmetro que não pode ser avaliado isoladamente (Schmiele et al., 2012).

Na alveografia, não foi possível realizar a análise do *blend* com incorporação de 45% FSG, por esse *blend* não ser hidratado suficientemente pela quantidade de água estabelecida pela metodologia, que é utilizada apenas para farinhas refinadas, deixando a massa firme e seca.

Em relação ao parâmetro P , observou-se que a incorporação da FSG aumentou o valor, provavelmente devido à presença das fibras, que geram uma massa mais firme. Comparando-

se os *blends* com 30 e 45% FSR e a amostra 100% FTR, não houve diferença significativa nos valores de P, indicando uma elasticidade semelhante.

Os resultados de extensibilidade da massa (L) demonstram que os *blends* com FSR e FSG possuem uma extensibilidade menor que a amostra 100% FTR. Já para a relação P/L, que relaciona os parâmetros de elasticidade e extensibilidade da massa, notou-se que a incorporação de FSR e FSG aumentou os valores de tal parâmetro (pelo aumento de P e diminuição de L). Os comportamentos da extensibilidade (L) e da relação P/L podem ser explicados pela diluição do glúten nos *blends* com FSR e FSG, que não possuem glúten e possuem maiores teores de amido e fibras, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a farinha de trigo refinada com incorporações de farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) ou de grão inteiro (FSG) teve suas características reológicas alteradas, principalmente pela diluição da rede de glúten e interferência do amido presente em maior concentração na FSR e das fibras presentes na FSG. Entretanto, apesar da interferência das farinhas de trigo sarraceno sobre as massas nas análises reológicas, é possível prever através dos resultados que a incorporação de até 45% FSR e 30% FSG podem ser promissoras para a elaboração de pães, se fazendo necessário um *baking test* dos *blends* testados.

Referências

1. AACCI. (2010). American Association of Cereal Chemists. Approved methods of AACCI, 11th edition, St. Paul.
2. Abdel-Aal, E., Wood, P. J. (2005). Specialty grains for food and feed. St. Paul, MN: *American Association of Cereal Chemists*. pp.424.
3. Almeida, E. L., Chang, Y. K., Steel, C. J. (2010). Effect of adding different dietary fiber sources on farinographic parameters of wheat flour. *Cereal Chemistry*, 87, 566-573.
4. Alvarez-Jubete L., Arendt E. K., Gallagher E. (2010). Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional glutenfree ingredients. *Trends Food Science*. 21,106-113.
5. Blandino, M., Marinaccio, F., Ingegno, B. F., Pansa, M. G., Vaccino, P., Tavella, L., Reyneri, A. (2015). Evaluation of common and durum wheat rheological quality through Mixolab® analysis after field damage by cereal bugs. *Field Crops Research*, 179, 95-102.

6. Chen, J., Deng, Z., Wu, P., Tian, J., Xie, Q. (2010). Effect of gluten on pasting properties of wheat starch. *Agricultural Sciences in China*, 9, 1836-1844.
7. Costantini, L., Lukšić, L., Molinari R., Kreft, I., Bonafaccia, G., Manzi, L., Merendino, N. (2014). Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. *Food Chemistry*, 165, 232-240.
8. Demiate, I. M., Kotovicz, V. (2011). Cassava starch in the brazilian food industry. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 31, 388-97.
9. Fessas, D., Signorelli, M., Pagani, A., Mariotti, M., Iametti, S., Schiraldi, A. (2008). Guidelines for buckwheat enriched bread: thermal analysis approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 9-16.
10. Hadnadev, T. D., Torbica, A., Hadnadev, M. (2011). Rheological properties of wheat flour substitutes/alternative crops assessed by Mixolab. *Procedia Food Science*, 1, 328-334.
11. Hoseney, R. C. (1998). Principles of Cereal Science and Technology, 2th edition, St. Paul, Minnesota, USA, pp.280.
12. ICC - International Association of Cereals Science and Technology (1996). Standard n° 162 - Rapid pasting method using the Newport Rapid ViscoAnalyser.
13. Inglett, G. E., Xu, J., Stevenson, D. G., Chen, D. (2009). Rheological and pasting properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flours with and without jet-cooking. *Cereal Chemistry*, 86, 1-6.
14. Jones, P. J., Jew, S. (2007). Functional food development: concept to reality. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 387-390.
15. Keentok, M., Newberry, M. P., Gras, P., Bekes, F., Tanner, R. I. (2002). The rheology of bread dough made from four comercial flours. *Rheologica Acta*, 41, 173-179.
16. Li, P. H., Lu, W. C., Hsieh, C. H. W., Li, T. C., Huang, D. W. (2015). Rheological properties of dough and quality of salted noodles supplemented with djulis (*Chenopodium formosanum* Koidz.) flour. *Journal of Agricultural Science*, 7, 84-92.
17. Mariotti, M., Lucisano, M., Pagani, M. A., Iametti, D. S. (2008). Macromolecular interactions and rheological properties of buckwheat-based dough obtained from differently processed grains. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 56, 4258-4267.
18. Morris, C., Morris, G. A. (2012). The effect of inulin and fructo-oligosaccharide supplementation on the textural, rheological and sensory properties of bread and their role in weight management: A review. *Food Chemistry*, 133, 237-248.

19. Nogueira, A. C., Kussano, J. T., Steel, C. J. (2015). Sourdough reduces sodium in wheat flour doughs. *International Journal of Food Science & Technology*, 50, 2621-2629.
20. Özer, M. S., Kola, O., Duran, H. (2010). Effects of buckwheat flour combining phospholipase or DATEM on dough properties. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 8, 13-16.
21. Schmiele, M., Felisberto, M. H. F., Clerici, M. T. P. S., Chang, Y. K. (2016). Mixolab™ for rheological evaluation of wheat flour partially replaced by soy protein hydrolysate and fructooligosaccharides for bread production. *LWT - Food Science and Technology*, 76, 259-269.
22. Schmiele, M., Jaekel, L. Z., Patricio, S. M. C., Steel, C. J., Chang, Y. K. (2012). Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 2141-2150.
23. Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V., Hadnadev, M. (2011). Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. *Journal Cereal Science*, 54, 347-53.
24. Sehn, G. A. R. Desenvolvimento de padrões reológicos para farinhas de trigo e estudo do envelhecimento de pães de forma integrais. 2015. 148f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
25. Torbica, A., Draskovic, M., Tomic, J., Dodig, D., Boskovic, J., Zecevi, V. (2016). Utilization of Mixolab for assessment of durum wheat quality dependent on climatic factors. *Journal of Cereal Science*, 69, 344-350.
26. Torbica, A., Hadnadev, M., Dapcevi, T. (2010). Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. *Food Hydrocolloids*, 24, 626-632.
27. Wang, J.; Rosell, C.M.; Barber, C.B. (2002). Effect of the addition of different fibres on wheat dough performance and bread quality. *Food Chemistry*, 79, 221-226.

ARTIGO 3

QUALIDADE TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃES DE FORMA ELABORADOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Autores: Lara T. G. F. Brites; Adriana D. Meinhart, Ana P. Rebellato, Juliana A. L. Pallone,

Helena T. de Godoy, Caroline J. Steel

O artigo será submetido à revista Food Chemistry.

ARTIGO 3 - QUALIDADE TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃES DE FORMA ELABORADOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Lara T. G. F. Brites¹; Adriana D. Meinhart², Ana P. Rebellato², Juliana A. L. Pallone², Helena T. de Godoy², Caroline J. Steel^{1*}

¹Departamento de Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

*Autor Correspondente. Fone:+55 19 3521 4004 E-mail: steel@unicamp.br

Resumo

Pães de forma com substituição parcial de 30 e 45% da farinha de trigo refinada (FTR) por farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) foram elaborados com o intuito de se verificar a sua qualidade tecnológica quanto ao volume específico, cor do miolo, umidade, atividade de água, firmeza (durante 13 dias de estocagem), aceitação sensorial (aparência do miolo, cor do miolo, aroma, sabor, textura e impressão global), bem como, a sua qualidade nutricional através da avaliação da bioacessibilidade de minerais e da digestibilidade do amido, e a verificação do efeito do processamento dos pães sobre os conteúdos de rutina e quercetina. Para o volume específico, verificou-se que, quanto maior a incorporação de FSR ou FSG, menor foi o volume encontrado. Os pães elaborados com a incorporação de FSG apresentaram menor luminosidade (L^*) e maior tendência à coordenada a^* em comparação com as demais formulações. Para os resultados de umidade e A_w , a formulação com 30% de incorporação de FSR (F1) apresentou os maiores valores durante todos os dias de estocagem. Todas as formulações apresentaram firmeza superior à do controle com 100% FTR durante a estocagem, entretanto as formulações com 30% de incorporação de FSR (F1) ou FSG (F2) não apresentaram diferença significativa entre si. As formulações com incorporação de FSG (F2 e F4) apresentaram maiores teores de todos os minerais em comparação à formulação controle, entretanto a porcentagem de minerais solúveis e dializados foram menores. As formulações incorporadas de FSR apresentaram maior porcentagem de hidrólise do amido em relação ao pão controle. As formulações com

30% de FSR ou FSG (F1 e F2) foram aceitas sensorialmente pelos consumidores (médias de notas acima de 6,3). Os maiores teores de rutina e quercetina foram encontrados nas formulações incorporadas de FSG, não foram detectadas perdas desses compostos durante a fermentação da massa e forneamento dos pães. As formulações com incorporação de FSR apresentaram baixos teores de rutina e quercetina, porem os resultados foram superiores ao controle.

Palavras-chave: Panificação, aceitação sensorial, rutina, quercetina.

Abstract

Formulations with partial replacement of refined wheat flour (RWF) by 30 and 45% refined buckwheat flour (RBF) and whole grain buckwheat flour (WBF) were prepared with the purpose of verifying their technological quality, as to the specific volume, color, moisture, water activity, firmness (during 13 days of storage), sensory acceptance (crumb appearance, crumb color, aroma, taste, texture and global impression), as well as their nutritional quality, through the evaluation of mineral bioaccessibility and starch digestibility, and the verification of the effect of processing on rutin and quercetin contents. For the specific volume, it was verified that the greater the incorporation of RBF or WBF, the lower the volume found. The breads elaborated with the incorporation of WBF presented lower lightness (L^*) and a greater tendency to the red coordinate (a^*) in comparison to the other formulations. For the moisture and A_w results, the formulation with 30% incorporation of RBF (F1) presented the highest values during all the days of storage. All formulations showed greater firmness than the control with 100% RWF during storage; however, formulations with 30% incorporation of RBF (F1) or WBF (F2) showed no significant difference between them. The formulations with FSG incorporation (F2 and F4) showed higher levels of all minerals in comparison to the control formulation; however, the percentages of soluble and dialysed minerals were lower. The formulations incorporated of RBF presented a higher percentage of starch hydrolysis than the control bread. Formulations with 30% RBF or WBF (F1 and F2) were sensorially accepted by consumers (meanscores above 6.3). The highest levels of rutin and quercetin were found in the formulations incorporated of FSG. No losses of these compounds were detected during the fermentation of the dough and baking of the breads. The formulations that incorporated RBF presented low levels of rutin and quercetin, but the results were superior to the control.

Keywords: Baking, sensory acceptance, rutin, quercetin.

1. INTRODUÇÃO

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench), trigo mourisco ou trigo preto, como também é conhecido, é um pseudocereal, que vem sendo destacado principalmente devido aos seus compostos fenólicos (Abdel-Aal e Wood, 2005; Choi e Ma, 2006).

Os compostos fenólicos majoritários do trigo sarraceno encontram-se principalmente no farelo, no entanto, também podem ser encontrados distribuídos ao longo de todas as frações do grão. Os principais compostos fenólicos apontados no pseudocereal são a rutina e a quercetina (Ikeda e Asami, 2000). A rutina consiste em uma molécula de quercetina glicosilada, necessitando de hidrólise para a liberação da quercetina aglicona (Kreft et al., 2003). Esses compostos são destacados por apresentarem capacidade antioxidante, e efeitos anti-inflamatórios e anticancerígenos (Costantini et al., 2014).

Devido aos benefícios que os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante podem trazer à saúde, o trigo sarraceno pode ser considerado uma matéria-prima com potencial para a produção de alimentos funcionais (Holasová et al., 2002; Choy et al., 2013). Além da presença dos compostos fenólicos, o trigo sarraceno apresenta quantidade de minerais superior ao trigo comum (Pomeranz, 1988; Choi e Ma, 2006).

Por seu apelo funcional, uma variedade de alimentos tem sido incorporada de trigo sarraceno e estes são amplamente consumidos em países asiáticos. Estudos vêm investigando a incorporação deste grão, a fim de se determinar e adequar a sua utilização (Lin et al., 2009; Choy et al., 2013).

O pão, por ser um alimento amplamente consumido em todo o mundo, é um produto com potencial para a aplicação do trigo sarraceno, já que devido ao alto consumo, é um ótimo meio para que os benefícios do trigo sarraceno cheguem até os consumidores. Estudos demonstram uma boa contribuição deste pseudocereal para a melhoria da qualidade nutricional e tecnológica de produtos panificáveis, com e sem glúten, devido à sua composição (Torbica et al., 2010; Ballabio et al., 2011).

Não foram encontrados estudos com incorporações superiores a 15% de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães à base de farinha de trigo, para obter maiores benefícios nutricionais, nem o estudo aprofundado da sua qualidade tecnológica, nutricional e sensorial durante o processamento e a estocagem.

Diante do exposto, este estudo prevê a utilização de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro em pães de forma convencionais, nas proporções de 30 e 45% de substituição da farinha de trigo, avaliando suas características tecnológicas e nutricionais, bem como sua

aceitação sensorial e o acompanhamento dos teores de rutina e quercetina durante o processamento dos pães.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A farinha de trigo refinada (FTR) utilizada apresentou teores de umidade de $13,19 \pm 0,07\%$, proteínas de $10,29 \pm 0,04\%$, extrato etéreo de $1,13 \pm 0,20\%$, cinzas $0,53 \pm 0,01\%$ e fibra alimentar total de $2,07 \pm 0,15\%$. A farinha de trigo sarraceno refinada (FSR), por sua vez, apresentou teores de umidade de $13,19 \pm 0,37\%$, proteínas de $4,56 \pm 0,15\%$, extrato etéreo de $0,70 \pm 0,02\%$, cinzas de $0,62 \pm 0,02\%$, e fibra alimentar total de $2,29 \pm 0,20\%$. E a farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) apresentou teores de umidade $11,30 \pm 0,05$, proteínas de $10,21 \pm 0,90\%$, extrato etéreo de $2,12 \pm 0,07\%$, cinzas de $1,97 \pm 0,03\%$, e fibra alimentar total de $21,67 \pm 0,91\%$ (ARTIGO 1).

As especificações da farinha de trigo utilizada foram: Falling Number de $493,50 \pm 12,26$ segundos, $29,33 \pm 0,40\%$ de glúten úmido (GU) e $10,04 \pm 0,26\%$ de glúten seco (GS) e índice de glúten de $93,43 \pm 4,89\%$. Os parâmetros farinográficos foram: absorção de água: $58,30 \pm 0,57\%$; tempo de desenvolvimento da massa: $11,80 \pm 0,35$ min.; e estabilidade $16,17 \pm 0,87$ min. E os parâmetros alveográficos foram: relação P/L: $1,64 \pm 0,14$ e energia de deformação da massa (W): $271,07 \pm 24,95 \cdot 10^{-4}$ J (ARTIGO 2).

Na formulação dos pães utilizou-se: farinha de trigo, sacarose, cloreto de sódio, fermento seco instantâneo, leite em pó integral, gordura vegetal *low sat* e *low trans* (Triângulo Alimentos Ltda., BRA), propionato de cálcio e α -amilase fúngica (140.000 SKB/g) (Spring Alfa 140.000, Granotec, Curitiba, BRA).

Os padrões de rutina e quercetina e ácido ascórbico utilizados na quantificação dos compostos foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). O metanol grau HPLC foi obtido da J.T. Backer (EUA), o ácido clorídrico da Êxodo Científica (BRA), o metanol P.A. da Synth (BRA) e a água ultra pura do sistema Milli-Q (Millipore Corporation, FRA). Todas as soluções e amostras foram filtradas em membranas de PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ de tamanho de poro (Millipore Corporation, FRA). Os padrões de quercetina dihidratada e rutina hidratada foram preparados em solução de metanol:água (50:50) contendo $0,04\%$ de ácido ascórbico e mantidos em ultra freezer a -80°C até as análises (48h).

2.2 Métodos

2.2.1 Elaboração dos pães

Foram elaborados pães com 30 e 45% de substituição da farinha de trigo refinada (FTR) por farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG), sendo cada processo realizado em duplicata. Em uma masseira HAE 10 (Hyppolito, Ferraz de Vasconcelos, BRA) os ingredientes (base farinha) 4% açúcar, 4% de leite em pó, 4% gordura, 1,8% sal, 1,3% fermento seco instantâneo, 0,2% propionato de cálcio, 0,0025% α -amilase e água (58,3% controle; 53,6% formulação F1 (30% FSR + 70% FTR); 56,9% formulação F2 (30% FSG + 70% FTR); 52% formulação F3 (45% FSR + 55% FTR) e 57% formulação F4 (45% FSG + 55% FTR)), com base na absorção farinográfica, foram misturados em velocidade baixa (~90 rpm) por 5 minutos. A seguir, a velocidade foi elevada (~210 rpm) e o batimento mantido por 3,5 minutos.

A massa resultante foi dividida em porções de 200 ± 1 g, modeladas em modeladora modelo HM2 (Hyppolito, Ferraz de Vasconcelos, BRA), colocadas em formas abertas (dimensões 14 cm x 7 cm x 4 cm) e levadas à câmara de fermentação modelo CCKU586820-1 (Super Freezer, Poços de Caldas, BRA) a 38 °C e 95% U.R., onde permaneceram por $\sim 120 \pm 8$ min. Os pães foram assados em forno de lastro modelo Ipanema IP 4/80 (Haas, Curitiba, BRA), regulado para manter a temperatura de 180°C de lastro e 195°C de teto, por 20 minutos. Após o forneamento, os pães foram desenformados, resfriados (~2 h) à temperatura ambiente, embalados em sacos de polietileno e estocados em ambiente com temperatura controlada (25 °C), até o momento das análises tecnológicas, e da análise sensorial, que foi realizada após 24 horas de estocagem.

Para a realização das análises químicas de rutina e quercetina, com o intuito de acompanhar possíveis perdas durante o processamento, pedaços de ~200 g de massa foram liofilizados antes e após a fermentação, bem como os pães após o forneamento. As amostras liofilizadas foram trituradas e armazenadas, em embalagens metalizadas seladas a vácuo, em freezer a -22 °C até o momento das análises.

2.2.2 Caracterização tecnológica dos pães

2.2.2.1 Volume específico

O volume específico dos pães foi determinado, em triplicata, de acordo com o método 10-05.01 da AACCI (2010), e expresso em mL/g.

2.2.2.2 Cor instrumental do miolo

A cor instrumental do miolo dos pães foi avaliado, em triplicata, utilizando-se um espectrofotômetro MiniScan HUNTERLAB (Reston, USA), seguindo o sistema CIELab, determinando-se os valores de L^* , a^* e b^* (Minolta, 1993).

2.2.2.3 Umidade do miolo e da crosta

A umidade do miolo e da crosta dos pães foi determinada nos dias 1, 5, 9 e 13 de estocagem pelo método 44-15.02 da AACCI (2010), em triplicata, sendo definida como crosta a partir de 1 cm da borda e miolo toda a porção interna.

2.2.2.4 Atividade de água do miolo e da crosta

A medida da atividade de água do miolo e da crosta dos pães nos dias 1, 5, 9 e 13 de estocagem foi realizada, em triplicata, em aparelho AquaLab digital, modelo 4TEV, fabricado pela Decagon (Pullman, USA).

2.2.2.5 Firmeza do miolo

A firmeza do miolo dos pães nos dias 1, 5, 9 e 13 de estocagem, foi avaliada pelo método 74-10.02 da AACCI (2010), em um texturômetro universal TA-XT2, carga de 25 kg, SMS - Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra), utilizando probe de alumínio P/35, com haste longa, com calibre de 30 mm e os seguintes parâmetros: velocidade pré-teste = 1,7 mm/s; velocidade de teste = 1,7 mm/s; velocidade pós-teste = 10,0 mm/s; força = 10 g; distância = 40%; modo: força em compressão. A avaliação foi realizada em seis replicatas, pela compressão do probe em duas fatias centrais sobrepostas e dispostas horizontalmente à plataforma. Os pães foram fatiados em fatiadora elétrica no momento da análise em fatias de 1,2 cm de espessura.

2.2.3 Caracterização nutricional dos pães

2.2.3.1 Fibra alimentar

O teor de fibra alimentar total dos pães foi calculado com base nos teores encontrados nas farinhas (FTR, FSR e FSG), levando-se em conta a perda de umidade dos pães no forneamento.

2.2.3.2 Digestibilidade *in vitro* do amido

A determinação da digestibilidade do amido foi realizada nas amostras dos pães, como descrito por Gularte e Rosell (2011) com modificações. Uma quantidade de 0,1 g de amostra liofilizada foi incubada em 4 mL de tampão de maleato de sódio (0,1 M, pH 6,0), α -amilase pancreática (10 mg/mL) e amiloglucosidase (3,3 U/mL), em banho de água com agitação, a 37 °C (0,5-16 h), com alíquotas de 200 μ L sendo retiradas durante o período de incubação. As alíquotas foram mantidas em banho de água fervente durante 5 min para finalizar a reação enzimática e, em seguida, 200 μ L de etanol (96%) foram adicionados. As amostras foram centrifugadas durante 5 min, a 2.000 rpm, a 4 °C. O sedimento foi lavado duas vezes com etanol a 50% (100 μ L) e os sobrenadantes reunidos e mantidos a 4 °C para a determinação da glicose.

O amido remanescente após 16 horas de hidrólise foi solubilizado com 2 mL de KOH 2 M. A solução foi diluída em 8 mL de acetato de sódio (1,2 M, pH 3,8) e incubada com 100 μ L de amiloglucosidase (330 U) em banho com agitação, a 50 °C, por 30 min, e posteriormente centrifugada a 2.000 rpm, por 10 min. O sobrenadante foi mantido para determinação da glicose.

O teor de glicose foi medido utilizando-se o *kit* de glicoseoxidase-peroxidase (GOPOD). A leitura da absorbância foi realizada em cubetas, a 510 nm, e o amido foi calculado como a glicose (mg) x 0,9.

De acordo com a taxa de hidrólise do amido, três frações diferentes foram quantificadas: amido rapidamente digerível (ARD) – percentual do amido total hidrolisado no prazo de 30 min de incubação; amido lentamente digerível (ALD) – percentual do amido total hidrolisado entre 30 e 120 min; e amido resistente (AR) – amido não hidrolisado após 16 h de incubação.

As curvas de hidrólise foram construídas (30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) e a área abaixo das curvas foi calculada. O índice de hidrólise (HI) foi calculado como a relação entre a área da curva de hidrólise de cada amostra e a área da curva de hidrólise do alimento referência (pão controle), sendo expresso em porcentagem, já o IG foi calculado de acordo com a Equação 2, como proposto por Goñi et al. (1997).

$$IG = 39,71 + 0,549 * IH$$

Eq. 1

2.2.3.3 Teores e bioacessibilidade de minerais

As amostras de pães, controle e incorporados com FSR e FSG, foram avaliados quanto ao teor de ferro (Fe), zinco (Zn), cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), de acordo com o método proposto por Rebellato et al. (2015). As análises foram realizadas em triplicata.

A estimativa da bioacessibilidade de minerais nas amostras de pães foi realizada através de ensaio de solubilidade e diálise conforme descrito por Cámara et al. (2005) e Perales et al. (2006), respectivamente, com modificações. O teor de Fe, Zn, Ca e Mg nas frações, solúvel e dialisada, foram determinados por FAAS, conforme descrito por Rebellato et al. (2015), em quatro repetições distintas.

2.2.3.4 Teores de rutina e quercetina durante o processamento

2.2.3.4.1 Extração de rutina e quercetina

Para a extração, utilizou-se o método baseado nos estudos de Hirose et al. (2010), sendo que 0,1 g de amostra liofilizada das massas dos pães antes da fermentação, após a fermentação e dos pães após o forneamento foram pesados em eppendorf e adicionados de 1 mL de solução de metanol:água (62,5:37,5%) contendo 0,04% de ácido ascórbico, sendo levados a banho-maria a 30°C, com agitação a 210 rpm, por 3 horas.

Todos os extratos foram filtrados em membranas de PVDF com 0,22 µm de porosidade e armazenados a -80°C até o momento da análise. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

2.2.3.4.2 Quantificação de rutina e quercetina

Para a quantificação de rutina e quercetina, utilizou-se a metodologia de Huber et al. (2007), com modificações. Empregou-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) Agilent 1260 (Agilent Technologies, ALE), com bomba quaternária, injetor automático e detector de arranjo de fotodiodos (DAD). A coluna analítica empregada foi uma C18 (Ace HPLC Columns, EUA), com 150 mm de comprimento, 3 mm de diâmetro interno e 5 µm de tamanho de partícula, com forno da coluna controlado em 25°C. A fase móvel utilizada foi composta por dois solventes, A (água acidificada com ácido fórmico em 0,3%) e B (metanol). A fase móvel inicial foi composta por 20% de B, com aumento linear do gradiente até 70% aos 4 minutos e redução a 20% aos 4,1 minutos, mantendo-se assim até o final da análise (7,2 minutos). O fluxo foi de 1 mL.min e o volume de injeção foi de 50 µL. A identificação foi realizada por comparação dos espectros de absorção das amostras com os

espectros dos padrões e por co-cromatografia. A quantificação foi realizada por calibração externa, com detecção em 370 nm.

2.2.5 Análise sensorial

A avaliação sensorial foi realizada após aprovação da pesquisa pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP/CONEP) da Universidade Estadual de Campinas, por envolver seres humanos. O parecer (número 1.537.787) encontra-se no Anexo 2.

O experimento foi realizado no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA – UNICAMP). O teste de aceitação e intenção de compra foi aplicado a 116 provadores não-treinados de ambos os sexos, com idade variando de 17 a 59 anos, recrutados por meio de cartazes e mural eletrônico, entre alunos, funcionários e professores da Universidade Estadual de Campinas. Antes de realizar as análises, os provadores assinaram um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) (Apêndice A), indicando a sua concordância em participar do teste, conforme protocolo do Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP.

Os provadores receberam ½ fatia das amostras do primeiro dia de estocagem, à temperatura ambiente, em cabines individuais, com a utilização de luz branca. Elas foram servidas em guardanapos codificados, com números aleatórios de três dígitos, de forma casualizada, em blocos completos balanceados, juntamente com a ficha de análise (Apêndice B). Os testes sensoriais utilizados foram: teste de aceitação com escala hedônica não-estruturada de 9 centímetros (de “desgostei muitíssimo” a “gostei muitíssimo”) para avaliação dos atributos aparência do miolo, cor do miolo, aroma, sabor, textura e impressão global, e teste de intenção de compra com escala de atitude ou de intenção, que expressa a vontade do provador de comprar determinada amostra que provou (de 1 = “certamente não compraria” a 5 = “certamente compraria”).

2.2.6 Análise estatística

Os resultados foram avaliados utilizando-se o *software* Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, USA) para realizar ANOVA e teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes ao volume específico e à cor instrumental dos pães são apresentados na Tabela 1.

Houve diferença estatística entre os valores de volume específico encontrado para todas as formulações. Observou-se que quanto maior a incorporação de FSR ou FSG menores foram os volumes encontrados, e que FSG teve um efeito maior. À medida que se incorpora farinha de trigo sarraceno às formulações, há uma diluição das proteínas formadoras da rede de glúten (gliadina e glutenina) presentes na FTR, proteínas essas que são responsáveis pela retenção de gás na massa durante a fermentação, portanto responsáveis diretamente pelo volume dos pães (Houben et al., 2012). Entretanto, Noort et al. (2010) observaram que a diluição da rede de glúten é apenas um efeito físico secundário na redução do volume específico, sendo que a interação entre as proteínas formadoras da rede de glúten com os monômeros de ácido ferúlico, glutatona e fitatos presentes nas camadas mais externas do grão (fibras), possuem um efeito químico de maior relevância. Isto também pode justificar o menor volume específico encontrado nos pães incorporados de FSG em relação aos com FSR.

Tabela 1 – Volume específico e parâmetros de cor instrumental dos pães incorporados de 30 e 45% de FSR e FSG.

Formulações	Volume	Cor		
	Específico (mL/g)	L^*	a^*	b^*
Controle (100% FTR)	3,98±0,05 ^a	82,78±0,37 ^a	1,54±0,07 ^e	20,32±0,49 ^a
F1 (30% FSR + 70% FTR)	3,62±0,05 ^b	72,45±0,46 ^b	3,14±0,07 ^d	20,89±0,28 ^a
F2 (30% FSG + 70% FTR)	3,05±0,06 ^c	52,68±0,70 ^d	4,45±0,14 ^b	14,77±0,20 ^b
F3 (45% FSR + 55% FTR)	2,43±0,02 ^d	68,33±0,40 ^c	4,10±0,04 ^c	20,19±0,35 ^a
F4 (45% FSG + 55% FTR)	2,21±0,04 ^e	43,98±0,22 ^e	4,80±0,19 ^a	13,00±0,06 ^c

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Os valores de L^* , a^* e b^* apresentados na Tabela 4, mostram que houve diferença significativa entre os parâmetros, sendo que os pães elaborados com a incorporação de FSG apresentaram menor luminosidade e maior tendência à coordenada a^* em comparação com o controle e com as formulações incorporadas de FSR. A presença de constituintes do farelo, como fibras e compostos fenólicos, possivelmente contribuíram com a coloração mais escura das formulações com FSG, como também observado por Costantini et al. (2014).

Na Tabela 2, são apresentados os resultados de umidade da crosta e do miolo das formulações nos diferentes dias de estocagem. No primeiro dia, a umidade da crosta dos pães situou-se entre 25,25 e 23,75%, enquanto a do miolo variou de 33,42 e 32,01%.

Tabela 2 – Umidade (%) da crosta e do miolo dos pães elaborados com diferentes incorporações de FSR e FSG.

Formulação	Dia 1	Dia 5	Dia 9	Dia 13
Crosta				
Controle (100% FTR)	24,79±0,25 ^{aC}	29,08±0,27 ^{aB}	29,59±0,10 ^{bA}	29,98±0,30 ^{bA}
F1 (30% FSR + 70% FTR)	24,82±0,20 ^{aC}	29,33±0,17 ^{aB}	30,12±0,16 ^{aAB}	30,63±0,17 ^{aA}
F2 (30% FSG + 70% FTR)	25,24±0,10 ^{aC}	27,43±0,23 ^{bB}	28,50±0,23 ^{cA}	28,91±0,20 ^{cA}
F3 (45% FSR + 55% FTR)	23,75±0,18 ^{bB}	27,11±0,10 ^{bA}	27,30±0,12 ^{cA}	27,37±0,10 ^{dA}
F4 (45% FSG + 55% FTR)	23,79±0,10 ^{bC}	26,92±0,20 ^{cB}	28,16±0,20 ^{cA}	28,55±0,21 ^{cA}
Miolo				
Controle (100% FTR)	32,01±0,20 ^{bB}	32,02±0,18 ^{bB}	32,72±0,10 ^{bA}	31,12±0,30 ^{bB}
F1 (30% FSR + 70% FTR)	33,42±0,10 ^{aA}	33,21±0,13 ^{aA}	33,20±0,14 ^{aA}	32,29±0,14 ^{aA}
F2 (30% FSG + 70% FTR)	32,08±0,10 ^{bA}	31,73±0,10 ^{bB}	31,19±0,10 ^{cB}	30,82±0,10 ^{bC}
F3 (45% FSR + 55% FTR)	32,11±0,20 ^{bA}	30,46±0,16 ^{dB}	29,85±0,15 ^{dC}	29,42±0,10 ^{dC}
F4 (45% FSG + 55% FTR)	33,14±0,20 ^{aA}	31,03±0,10 ^{cB}	30,82±0,10 ^{cC}	30,19±0,25 ^{cC}

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas colunas e médias seguidas de uma mesma letra maiúscula nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Com o tempo de estocagem dentro da embalagem, esta diferença diminui pela migração de água do miolo para a crosta. Assim, no último dia de avaliação (dia 13), a umidade da crosta dos pães situou-se entre 27,37 e 30,63%, e a do miolo entre 29,42 e 32,29%.

Segundo Cauvain e Young (2009), a umidade dos pães tem efeito positivo na percepção de qualidade do consumidor, já que pães com maiores teores de umidade do miolo tendem a ser designados pelos consumidores como pães mais frescos.

Para os resultados encontrados neste estudo foi possível verificar que houve diferença significativa entre os valores de umidade das diferentes formulações. Isto era esperado pelas diferenças nas quantidades de água adicionadas (com base na absorção farinografica). A formulação F1 com 30% de incorporação de FSR apresentou a maior umidade do miolo em todos os dias de estocagem, com exceção do dia 1, em que apenas a formulação controle diferiu estatisticamente das demais. O esperado era que as formulações com maior

incorporação de FSG (maior teor de fibras) tivessem uma maior retenção de água, entretanto, isso não foi o observado.

Durante a avaliação dos pães na estocagem, houve uma diminuição da umidade do miolo e um aumento da umidade da crosta para todas as formulações. Esse comportamento se deve à migração de umidade do miolo para a crosta dos pães.

O mesmo efeito progressivo de migração da umidade pode ser observado nos resultados de atividade de água (A_w), como apresentado na Figura 1.

A formulação F1 com incorporação de 30% de FSR foi também a que apresentou maior A_w durante a estocagem de 13 dias, entretanto, devido à pequena variação dos valores encontrados para a A_w do miolo (variação de 0,93 a 0,94) e da crosta (variação de 0,90 a 0,92), não foram encontradas diferenças significativas ($p \leq 0,05$).

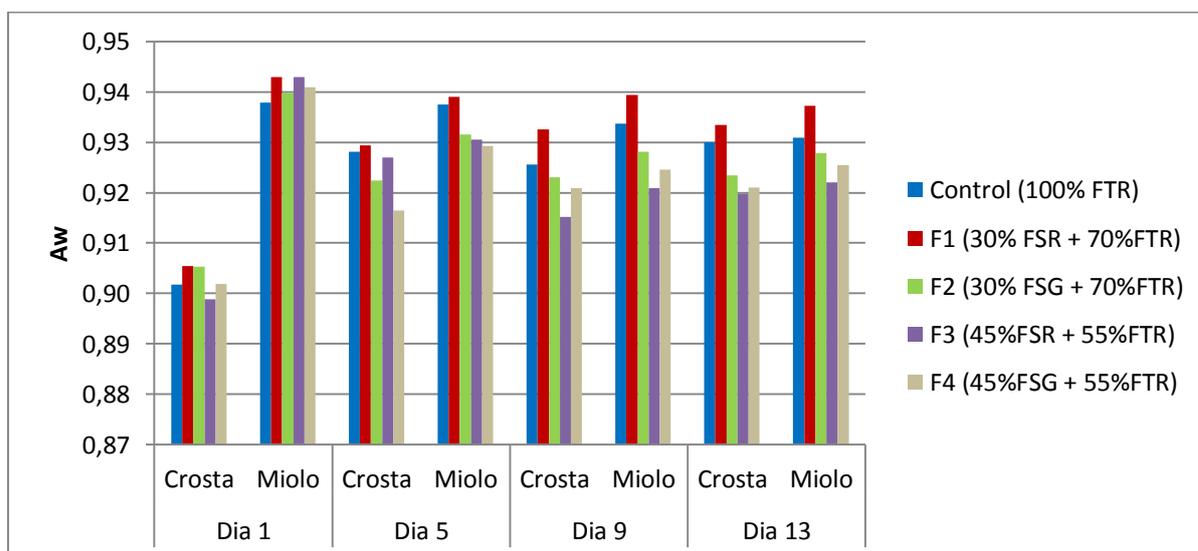


Figura 1 – Atividade de água (A_w) da crosta e do miolo dos pães elaborados com diferentes incorporações de FSR e FSG durante 13 dias de estocagem. FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados de firmeza dos pães durante os 13 dias de estocagem.

Todas as formulações apresentaram firmeza superior à do controle durante todos os dias de estocagem, entretanto as formulações F1 e F2 apresentaram diferença significativa entre si apenas no dia 9. O que torna a formulação F2 promissora, devido à incorporação de

30% FSG, já que este apresentará maior contribuição nutricional em relação a F1, devido à presença de fibras e compostos fenólicos do farelo do trigo sarraceno (Bonafaccia et al., 2003).

Tabela 3 – Firmeza (N) dos pães elaborados com diferentes incorporações de FSR e FSG durante 13 dias de estocagem.

Formulação	Firmeza (N)			
	1º dia	5º dia	9º dia	13º dia
Controle (100% FTR)	5,83±0,37 ^{dD}	12,48±1,06 ^{dC}	15,11±1,32 ^{eB}	17,58±1,02 ^{dA}
F1 (30% FSR + 70% FTR)	14,35±1,98 ^{cC}	26,48±2,72 ^{cB}	32,93±3,80 ^{dA}	31,48±2,50 ^{cA}
F2 (30% FSG + 70% FTR)	16,09±1,47 ^{cC}	30,41±3,32 ^{cB}	37,56±3,50 ^{cA}	35,85±3,76 ^{cA}
F3 (45% FSR + 55% FTR)	48,72±2,63 ^{aD}	78,11±2,35 ^{aC}	86,3±5,92 ^{aB}	99,71±6,98 ^{aA}
F4 (45% FSG + 55% FTR)	42,53±1,53 ^{bD}	71,32±2,81 ^{bC}	77,05±2,67 ^{bB}	87,07±3,64 ^{bA}

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas colunas e médias seguidas de uma mesma letra maiúscula nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

A formulação F3, que possui incorporação de 45% FSR, apresentou maior firmeza para todos os dias de avaliação. Tal comportamento pode ser devido à maior quantidade de amido da FSR, provocando a diluição das proteínas formadoras da rede de glúten, além de uma maior retrogradação das moléculas componentes do amido (amilose e amilopectina) após o arrefecimento e durante a estocagem (Gao et al., 2016).

A menor firmeza encontrada em F4 durante os dias de estocagem proveniente de 45% de incorporação de FSG, em comparação a F3, provavelmente se deve à presença das fibras da FSG, que apesar de também diluírem as proteínas formadoras da rede de glúten, atrapalham a retrogradação do amido durante a estocagem (Schmiele et al., 2012), o que justifica a menor firmeza encontrada em F4.

De acordo com Schmiele et al. (2012), pães com maiores teores de fibras possuem menores volumes específicos, refletindo diretamente em uma maior firmeza, quando avaliados após a produção, devido à maior compactação da estrutura. Entretanto, durante a estocagem, as fibras podem retardar a retrogradação do amido, contribuindo com uma menor firmeza dos pães durante estocagem (Tabela 3).

Os teores de fibra alimentar total dos pães das formulações F1 (30% FSR + 70% FTR), F2 (30% FSG + 70% FTR), F3 (45% FSR + 55% FTR) e F4 (45% FSG + 55% FTR) foram

de 1,44, 5,50, 1,44 e 7,29%, respectivamente. Levando-se em consideração as quantidades de fibras por porção de 50 g, as formulações F2 e F4 podem ser consideradas como fonte de fibras (> 2,5 g/porção) (BRASIL, 2012).

Na Figura 2, estão apresentadas as porcentagens de hidrólise do amido nos pães formulados com diferentes incorporações de FSR e FSG.

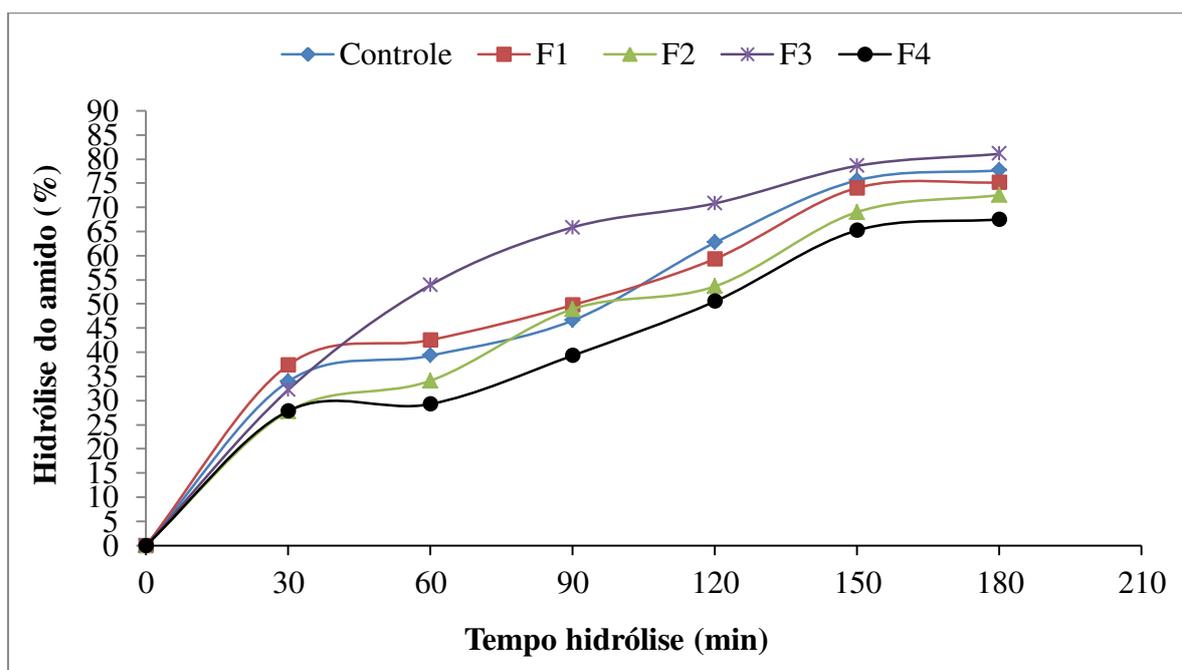


Figura 2 - Porcentagens de hidrólise do amido nos pães formulados com diferentes incorporações de FSR e FSG. FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

As progressões das curvas demonstram que com a incorporação de 30% de FSR, houve uma hidrólise do amido próxima à do pão controle, enquanto que com a incorporação de 45% de FSR, a hidrólise do amido foi mais lenta que a do pão controle. Já com a incorporação da FSG houve uma diminuição da porcentagem de hidrólise, em comparação com as demais formulações. A maior quantidade de fibras (carboidratos não digeríveis) provenientes da FSG justifica essa diminuição.

Com 30 minutos de hidrólise, 35% do amido total foi hidrolisado para todos os pães, sendo essa porcentagem considerada como amido rapidamente digerível. De 30 a 120 minutos, aproximadamente 60% do amido total dos pães controle (pão branco), 30% FSR e

45% FSR foi hidrolisado, sendo essa porcentagem correspondente ao amido lentamente digerível; de 120 a 150 minutos, as mesmas amostras tiveram aproximadamente 75% do amido total hidrolisado; e, após 150 minutos, a porcentagem de hidrólise se manteve constante.

Para os pães com incorporação de 30 e 45% de FSG, de 30 a 120 minutos de hidrólise (amido lentamente digerível), 50 e 53% respectivamente do amido total foi hidrolisado. Aos 180 minutos, aproximadamente 70% do amido total foi hidrolisado em ambas as amostras. Isso sugere uma redução de 7 a 10% na porcentagem de hidrólise em relação às demais formulações, indicando uma digestão mais lenta do amido.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados de amido total, amido resistente, índice de hidrólise (IH) e índice glicêmico (IG) das formulações incorporadas das farinhas de trigo sarraceno (FSR e FSG) e do pão controle (100% FTR).

Tabela 4 - Valores médios de amido total, amido resistente, índice de hidrólise (IH) e índice glicêmico (IG) do pão controle e dos pães formulados com a incorporação de FSR e FSG (b.s.).

Formulação	Amido total (%)	Amido resistente (%)	Índice de Hidrólise	Índice Glicêmico
Controle (100% FTR)	71,07±6,06 ^b	0,11±0,02 ^{bc}	100 ^b	94,61 ^b
F1 (30% FSR + 70% FTR)	72,11±3,22 ^b	0,18±0,05 ^a	101,24±1,95 ^b	95,29±0,50 ^b
F2 (30% FSG + 70% FTR)	63,01±5,51 ^c	0,15±0,04 ^b	90,85±4,06 ^c	89,60±0,87 ^c
F3 (45% FSR + 55% FTR)	74,09±2,52 ^a	0,21±0,05 ^a	115,15±6,48 ^a	102,93±1,20 ^a
F4 (45% FSG + 55% FTR)	59,61±2,49 ^d	0,14±0,04 ^b	82,84±6,55 ^d	85,19±0,94 ^d

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Valores de IG obtidos pela equação: $IG = 39,71 + 0,549$, proposta por Goñi et al. (1997).

O maior teor de amido total foi encontrado na formulação F3, seguido pelas formulações F1, controle, F2 e F4. Ou seja, quanto maior a incorporação de FSR, maior foi o teor de amido total; já com a incorporação de FSG, menores porcentagens de amido total foram encontradas, em relação ao pão controle. As porcentagens de amido resistente (tempo de hidrólise > 16 h, segundo Gularte e Rosell (2011)) das formulações são valores considerados muito baixos, mas condizentes com o tipo de produto (pão) (Siljeström e Asp, 1984).

Goñi et al. (1997) indicam que o índice de hidrólise (IH) é representado pela razão da área da curva de hidrólise do alimento teste sobre a área do alimento padrão (pão branco). A determinação do índice de hidrólise é uma metodologia correlacionada à resposta glicêmica do alimento. Um baixo índice de hidrólise pode indicar que a resposta glicêmica é baixa. Isto porque a resposta glicêmica é dependente da velocidade de digestão e absorção dos carboidratos presentes nos alimentos, que é um processo que envolve a hidrólise e diversos outros fatores (Jenkins et al. 1981).

Para os pães incorporados de FSR, pode-se observar que a incorporação de 45% FSR (formulação F3) atribuiu aos pães um maior índice de hidrólise, seguido pela incorporação de 30% (formulação F1), que não diferiu estatisticamente da formulação controle. Com a incorporação de FSG nas formulações, menores índices de hidrólise foram encontrados. O mesmo comportamento foi encontrado para o índice glicêmico dos pães, sendo os maiores índices glicêmicos encontrados para os pães incorporados de FSR.

Skrabanja et al. (2001) estudaram a digestibilidade do amido *in vitro* e *in vivo* de pães de farinha de trigo incorporados de 30 a 70% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro e observaram que a incorporação acima de 30% contribuiu para um menor índice de hidrólise do amido e um menor índice glicêmico em relação ao pão padrão de farinha de trigo, como também encontrado neste estudo.

Os pães incorporados de FSG podem ser promissores por apresentarem um menor índice glicêmico, aumentando a saciedade e diminuindo a possibilidade de um pico de insulina no sangue após o seu consumo, devido à menor quantidade de amido, como também observado por Wolter et al.(2013).

Na Tabela 5, são apresentados os resultados de bioacessibilidade de Fe, Zn, Ca e Mg dos pães formulados com farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro.

Em relação aos teores dos minerais avaliados, é possível verificar que a formulação F4 apresentou os maiores teores de Fe, Zn e Mg, quando comparada à amostra controle (pão 100% FTR). Essa observação se deve à maior incorporação de FSG (45%), ou seja, com todas as partes do grão presentes na farinha, contribuindo para o maior teor de minerais, indicando uma maior quantidade de minerais nas partes mais externas do grão. Para o teor de Ca total, a amostra controle diferiu ($p < 0,05$) das amostras F1 e F3 que apresentaram teores de 52,64 e 46,46 mg/100 g, respectivamente, indicando menor contribuição deste mineral provindo da FSR em relação à FTR.

Tabela 5 - Bioacessibilidade de Fe, Zn, Ca e Mg do pão controle e dos pães incorporados de FSR e FSG.

Minerais	Formulações				
	Controle	F1	F2	F3	F4
Ferro					
Fe total (mg/100g)	1,14±0,05 ^d	2,04±0,07 ^c	2,03±0,05 ^c	2,29±0,11 ^b	2,59±0,07 ^a
Fe solúvel (mg/100g)	0,53±0,05 ^c	0,91±0,02 ^a	0,75±0,01 ^b	0,74±0,05 ^b	0,86±0,02 ^a
% solubilidade média	46,83	44,83	36,65	32,35	33,05
Fe dialisado (mg/100g)	0,27±0,03 ^{ab}	0,19±0,0 ^b	0,28±0,03 ^{ab}	0,33±0,05 ^a	0,29±0,03 ^{ab}
% dialisável média	23,4	9,54	13,94	14,24	11,21
Zinco					
Zn total (mg/100g)	0,92±0,01 ^b	0,80±0,03 ^c	1,08±0,03 ^a	0,88±0,02 ^b	1,15±0,02 ^a
Zn solúvel (mg/100g)	0,35±0,03 ^d	0,54±0,01 ^b	0,45±0,02 ^c	0,61±0,01 ^a	0,43±0,03 ^c
% solubilidade média	37,9	67,94	41,71	69,54	37,67
Zn dialisado (mg/100g)	0,23±0,02 ^c	0,37±0,03 ^a	0,30±0,02 ^b	0,36±0,02 ^a	0,28±0,03 ^{bc}
% dialisável média	25,17	45,76	27,57	40,77	24,01
Cálcio					
Ca total (mg/100g)	55,80±0,92 ^a	52,64±0,56 ^b	54,85±0,15 ^{ab}	46,46±0,19 ^c	58,15±0,87 ^a
Ca solúvel (mg/100g)	37,15±1,69 ^a	28,99±0,85 ^b	34,57±2,50 ^a	35,83±1,73 ^a	17,99±0,86 ^c
% solubilidade média	66,63	55,08	63,03	77,12	30,96
Ca dialisado (mg/100g)	41,75±1,68 ^a	39,14±2,06 ^a	24,48±0,95 ^b	18,81±0,39 ^c	27,87±1,29 ^b
% dialisável média	74,82	74,36	44,63	40,5	47,94
Magnésio					
Mg total (mg/100g)	28,88±0,26 ^d	30,87±0,49 ^{cd}	54,16±1,54 ^b	34,83±0,31 ^c	70,49±0,76 ^a
Mg solúvel (mg/100g)	22,39±1,37 ^c	21,55±1,18 ^c	45,16±1,66 ^b	25,11±0,24 ^c	50,24±3,94 ^a
% solubilidade média	77,53	69,82	83,46	72,08	71,31
Mg dialisado (mg/100g)	13,68±0,40 ^d	15,28±0,46 ^{cd}	24,36±1,82 ^b	17,01±0,56 ^c	33,71±0,54 ^a
% dialisável média	47,37	49,51	44,98	48,84	47,82

Médias seguidas de uma mesma letra nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Na porcentagem de minerais solúveis, observou-se para o Fe que o pão controle elaborado com 100% FTR apresentou o maior teor, seguido pelas formulações F1, F2, F3 e F4. Quando observamos a porcentagem dialisável, pode-se destacar que a formulação F3, com maior incorporação de FSR apresentou o maior teor depois da formulação controle. Deve-se destacar que a farinha de trigo utilizada neste estudo é comercial e, portanto, enriquecida com ferro e ácido fólico, de acordo com a Resolução nº 344, de 13 de dezembro de 2002, do Ministério da Saúde, que aprova o regulamento técnico para a fortificação de farinhas de trigo

e de milho com ferro (4,2 mg/100 g), com o intuito de reduzir o risco de anemia associada à deficiência de ferro na população (Brasil, 2002).

As menores solubilidade e diálise do ferro nas farinhas de trigo sarraceno podem ser devidas à presença de ácidos orgânicos e compostos fenólicos, como fitatos e rutina, que afetam negativamente estes parâmetros, pois podem formar compostos insolúveis com o mineral (Pongrac et al., 2016). Outro fato é que a forma química do ferro encontrado naturalmente no trigo sarraceno pode apresentar comportamento diferente durante o processo de simulação da absorção no organismo, ou possuir uma menor biodisponibilidade, que a fonte de ferro utilizada na fortificação da farinha de trigo (Rebellato et al., 2015).

A maior porcentagem de Zn solúvel foi encontrada na formulação F3, incorporada de 45% FSR, seguida pelas formulações F1, F2, controle e F4. O mesmo comportamento foi observado para o Zn dialisável, sendo que as formulações F1 e F3 apresentaram as maiores porcentagens. Isso demonstra que a maior parte do Zn solúvel está presente nas partes mais internas do grão, como também apontado por Steadman et al. (2001), que estudaram o teor de minerais em diferentes frações da moagem do trigo sarraceno.

Para os teores de Ca, pode-se observar que a porcentagem de solubilidade foi maior na formulação F3, com maior incorporação de FSR, seguida pelas formulações controle, F3, F1 e F4. Entretanto, a porcentagem de Ca dialisável foi maior nas formulações controle e F1, seguidas pelas formulações F4, F2 e F3. Ou seja, a formulação com maior solubilidade de cálcio não foi a mesma formulação que apresentou maior diálise. Isto ocorreu porque, dependendo da forma e do tamanho de partícula em que o mineral se encontra no alimento, pode apresentar comportamento diferente durante a simulação de absorção no organismo, como também apontado por Cámara et al. (2005).

As porcentagens de Mg solúvel demonstram que a formulação F2 foi a que apresentou o maior teor, seguida pelas formulações controle, F3, F4 e F1. Entretanto, as formulações incorporadas de FSR (F1 e F3) foram as que apresentaram as maiores porcentagens de Mg dialisável, apontando um maior teor de Mg dialisável na FSR, como também encontrado por Steadman et al. (2001).

Neste estudo, observou-se que nos ensaios de diálise, as amostras com incorporação de FSR foram as que apresentaram as maiores porcentagens de diálise, ou seja, melhor estimativa de bioacessibilidade, sendo a formulação F1 a mais promissora. Este fato pode ser devido à maior presença de fitatos e fibras nas formulações com 45% FSR e 30 e 45% FSG. Estes compostos possuem a capacidade de ligar-se aos minerais Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , entre outros, diminuindo a absorção no organismo (Bohn et al., 2004).

Steadman et al. (2001) estudaram teores de minerais, ácido fítico, taninos e rutina em diferentes frações de moagem de grãos de trigo sarraceno. Os autores verificaram que as quantidades de ácido fítico e taninos presentes na farinha de trigo sarraceno de grão inteiro são superiores às encontradas na farinha refinada, sendo essas quantidades comprometedoras para a acessibilidade dos minerais presentes nos grãos.

Pongrac et al. (2013) estudaram a distribuição dos minerais nos grãos de trigo sarraceno e verificaram que as maiores concentrações de Fe, Zn, Ca e Mg se encontram nas partes mais externas dos grãos (farelo). Porém, compostos que podem interferir na bioacessibilidade, como fitatos e taninos, também se encontram nas camadas mais externas do grão, o que pode explicar a maior acessibilidade desses minerais nos pães incorporados de FSR.

Na Tabela 6, são apresentados os teores de rutina e quercetina da massa dos pães antes e após a fermentação e dos pães forneados.

Em relação aos teores de rutina, é possível verificar que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na massa antes e após a fermentação para todas as formulações, indicando que não houve degradação deste composto durante a fermentação. Entretanto, o teor de rutina nas formulações após o forneamento foram superiores aos encontrados na massa. A formulação F4 apresentou o maior teor de rutina na massa e no pão.

A rutina é o composto fenólico majoritário do trigo sarraceno e encontra-se concentrada nas camadas mais externas do grão na forma livre e ligada. Durante o forneamento, possivelmente, ocorreu a liberação de rutina que estava ligada ao farelo, justificando uma melhor extração desse composto nos pães com incorporação de FSG (Lee et al., 2015).

Para os teores de quercetina, é possível verificar que as formulações F1 e F3 (ambas formuladas com FSR) e F2 e F4 (ambas formuladas com FSG) apresentaram comportamento semelhante, ou seja, ocorreu um aumento nos teores de quercetina com o aumento da incorporação das FSR e FSG.

De acordo com Kreft et al. (2003), a rutina é formada por uma molécula de quercetina ligada à rutinosídeos (açúcares), que após o rompimento de suas ligações por meio de hidrólise e/ou aquecimento, liberam a quercetina livre ou quercetina aglicona. Essa transformação de rutina em quercetina pode justificar o pequeno aumento na concentração de quercetina após o forneamento.

Vogrincic et al. (2010), observaram a mesma tendência na detecção de quercetina durante o processamento de pães, ressaltando que o aumento progressivo durante o

processamento pode ser causado não só pela transformação da rutina em quercetina com a temperatura e tempo de forneamento, mas também durante a produção da massa, através da adição de água e fermento, que alteram o meio liberando quercetina que pode estar ligada a outras moléculas.

Tabela 6 – Teores de rutina e quercetina da massa dos pães antes e após a fermentação e dos pães forneados, incorporados de diferentes porcentagens de FSR e FSG.

Formulações	Teores de rutina (mg/100g)			Teores de quercetina (mg/100g)		
	Massa antes fermentação	Massa após fermentação	Pães forneados	Massa antes fermentação	Massa após fermentação	Pães forneados
Controle (100% FTR)	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
F1 (30% FSR + 70% FTR)	0,53±0,04 ^{dB}	0,58±0,04 ^{dB}	0,82±0,02 ^{dA}	0,012±0,002 ^{CB}	0,024±0,002 ^{dA}	0,028±0,001 ^{dA}
F2 (30% FSG + 70% FTR)	2,66±0,10 ^{bB}	2,34±0,13 ^{bB}	3,41±0,08 ^{bA}	0,041±0,002 ^{bC}	0,072±0,003 ^{bB}	0,114±0,003 ^{bA}
F3 (45% FSR + 55% FTR)	1,31±0,07 ^{cA}	1,26±0,03 ^{cA}	1,38±0,09 ^{cA}	0,016±0,002 ^{CB}	0,046±0,002 ^{cA}	0,049±0,003 ^{cA}
F4 (45% FSG + 55% FTR)	3,51±0,2 ^{aB}	3,85±0,15 ^{aB}	4,76±0,06 ^{aA}	0,057±0,004 ^{aC}	0,107±0,006 ^{aB}	0,191±0,002 ^{aA}

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas colunas e médias seguidas de uma mesma letra maiúscula nas linhas para os teores de rutina e quercetina não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Nd - não detectado. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro

Os maiores teores de rutina e quercetina foram encontrados nas formulações incorporadas de FSG, entretanto, vale ressaltar que as formulações com incorporação de FSR, ainda que apresentem baixos teores destes compostos, podem ser consideradas formulações com teores superiores, pois estes compostos não foram detectados no pão controle. Ou seja, a incorporação da farinha de trigo sarraceno refinada ou de grão inteiro aumentou o conteúdo de rutina e quercetina nos pães.

Na Tabela 7, são apresentadas as médias das notas dos provadores para cada atributo avaliado sensorialmente nos pães das diferentes formulações.

Com os resultados obtidos, pode-se observar que a aceitação da maioria dos atributos avaliados diferiu estatisticamente para as diferentes formulações, entretanto, para os atributos sabor e textura, as amostras controle, F1 e F2 não apresentaram diferença.

Tabela 7 – Média das notas de aceitação dos atributos avaliados pelos provadores.

Amostra	Atributos					
	Aparência do miolo	Cor do miolo	Aroma	Sabor	Textura	Impressão global
Controle (100% FTR)	7,55±1,23 ^a	7,46±1,34 ^a	7,14±1,50 ^a	6,97±1,74 ^a	6,88±1,81 ^a	7,25±1,38 ^a
F1 (30% FSR + 70% FTR)	6,83±1,56 ^b	6,66±1,53 ^b	6,60±1,48 ^{a,b}	6,35±1,67 ^{ab}	6,36±1,87 ^a	6,51±1,52 ^b
F2 (30% FSG + 70% FTR)	6,15±2,05 ^c	5,77±2,22 ^c	5,98±1,98 ^{bc}	5,79±2,12 ^{bc}	6,47±1,71 ^a	5,90±1,92 ^b
F3 (45% FSR + 55% FTR)	5,44±2,02 ^d	5,72±1,90 ^c	6,21±1,74 ^b	5,41±2,17 ^{cd}	4,00±2,23 ^b	4,89±1,89 ^c
F4 (45% FSG + 55% FTR)	4,30±2,37 ^c	4,99±2,30 ^d	5,40±2,35 ^c	4,87±2,49 ^d	4,10±2,21 ^b	4,40±2,24 ^c

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FTR - farinha de trigo refinada; FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

A formulação controle foi a que obteve as melhores notas com relação à análise sensorial, seguida pelas formulações F1, F2, F3 e F4, consecutivamente. Entretanto, a formulação F1, constituída de 30% de FSR, obteve valores muito próximos à formulação controle na aceitação de todos os atributos avaliados, não apresentando diferença significativa para os atributos aroma, sabor e textura.

Para a aceitação dos atributos aparência do miolo e cor do miolo, a formulação F4 foi a menos aceita pelos provadores, sendo que, para o atributo cor do miolo, as formulações F2 e F3 não diferiram entre si.

De acordo com Torbica et al. (2010), a farinha de trigo sarraceno contribui com o aroma dos pães, sendo as farinhas refinadas as preferidas sensorialmente, devido à menor intensidade do aroma característico do trigo sarraceno na FSR quando comparada à FSG.

No atributo sabor houve diferença significativa entre as formulações, sendo que a formulação F1 não diferiu da formulação controle e a formulação F2 não diferiu da formulação F1. Isto demonstra que a incorporação de 30% FSR ou 30% FSG poderia ser considerada aceita pelos provadores no quesito sabor.

Para o atributo textura, as formulações controle, F1 e F2 não apresentaram diferença significativa, sendo os mais aceitos pelos provadores. Já as formulações F3 e F4 apresentaram notas baixas para a aceitação da textura, além de comentários negativos dos provadores quanto à sensação seca na boca, ressecadas, endurecidas.

No estudo realizado por Lin et al. (2009), sobre a incorporação de até 15% de farinha de trigo sarraceno com e sem farelo em pães, esse mesmo comportamento foi observado na análise sensorial. Entretanto, vale ressaltar que no presente estudo a incorporação de até 30% de FSR ou FSG foi bem aceita pelos provadores quanto ao atributo textura.

Considerando que apenas as formulações com 70% de aprovação têm aceitação positiva (média de notas acima de 6,3) e considerando a impressão global, as formulações controle e F1 podem ser consideradas aceitas sensorialmente, entretanto, a formulação F2 com incorporação de 30% FSG, não diferiu estatisticamente de F1, sendo também aceita com relação ao aroma, sabor, textura e impressão global.

Quanto à intenção de compra (Figura 3), a formulação F4 foi a que apresentou maior rejeição dos provadores, pontuando em “certamente não compraria” (17%) e “provavelmente não compraria” (34%). Os provadores descreveram a rejeição devido à amostra ser mais seca, apresentar textura firme e sabor não característico de pães, possivelmente pela maior incorporação da FSG.

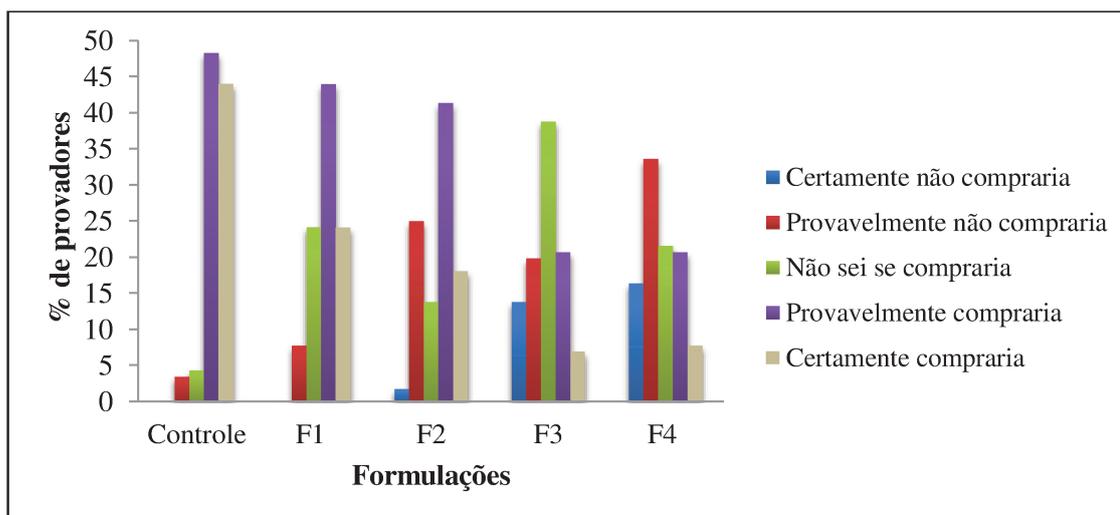


Figura 3 - Intenção de compra dos pães formulados com diferentes incorporações de FSR e FSG. Pão controle - 100% de farinha de trigo refinada; F1 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno refinada; F2 - pão com 30% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro; F3 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno refinada; F4 - pão com 45% de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Nas formulações controle e F1, nenhum dos provadores assinalou “certamente não compraria”, sendo as formulações F1 e F2 as que obtiveram maior índice de “provavelmente compraria” (44 e 41%, respectivamente), após o controle (48%). O sabor e a textura foram os principais responsáveis por esse resultado.

4. CONCLUSÃO

As formulações com incorporação de até 30% de farinha de trigo sarraceno refinada ou farinha de trigo sarraceno de grão inteiro foram as que apresentaram menores interferências na qualidade tecnológica dos pães formulados, porém a incorporação de 30% de FSG apresentou maior benefício nutricional em relação à FSR devido ao maior conteúdo de rutina e quercetina, maior teor de minerais totais e menor hidrólise de amido, que pode estar ligado a uma diminuição do índice glicêmico, sendo uma formulação também aceita pelos consumidores na análise sensorial.

As formulações com 45% de incorporação de FSR ou FSG, apesar de não apresentarem resultados satisfatórios na qualidade tecnológica e sensorial de pães de forma, podem ser estudadas quanto à aditivação para melhoria da qualidade das formulações.

Referências

1. AACCI - American Association of Cereal Chemists International (2010). Approved methods of the AACCI. 11th edition, St. Paul.

2. Brasil. Ministerio da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº344 de 13 de dezembro de 2002. Regulamento Técnico para a Fortificação das Farinhas de Trigo e das Farinhas de Milho com Ferro e Ácido Fólico. Brasília, DF.
3. Abdel-Aal, E., Wood, P. J. (2005). Specialty Grains for Food and Feed. St. Paul, MN: *American Association of Cereal Chemists*.
4. Ballabio, C., Uberti, F., Lorenzo, C. D. I., Brandolini, A., Penas, E., Restani, P. (2011). Biochemical and immunochemical characterization of different varieties of amaranth (*Amaranthus l. ssp.*) as a safe ingredient for gluten-free products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 12969-12974.
5. Bohn, T., Davidsson, L., Walczyk, T., Hurrell, R. (2004). Phytic acid added to white-wheat bread inhibits fractional apparent magnesium absorption in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*. 79, 418-423.
6. Bonafaccia, G., Marocchini, M., Kreft, I. (2003). Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*, 80, 9-15.
7. Brasil. Ministerio da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº54 de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. Brasília, DF.
8. Cámara, F., Amaro, M. A., Barberá, R., Clemente, G. (2005). Bioaccessibility of minerals in school meals: Comparison between dialysis and solubility methods. *Food Chemistry*, 92, 481-489.
9. Cauvain, S. P., Young, L. S. (2009). Tecnologia de panificação, 2º Ed., Manole Barueri, SP.
10. Choi, S., Ma, C. (2006). Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. *Food Research International*, 39, 974-981.
11. Choy, A. L., Morrison, P. D., Hughes, J. G., Marriott, P. J., Small, D. M. (2013). Quality and antioxidant properties of instant noodles enhanced with common buckwheat flour. *Journal of Cereal Science*, 57, 281-287.
12. Costantini, L., Lukšić, L., Molinari, R., Kreft, I., Bonafaccia, G., Manzi, L., Merendino, N. (2014). Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. *Food Chemistry*, 165, 232-240.
13. Gao, J., Kreft, I., Chao, G., Wang, Y., Liu, X., Wang, L., Wang, P., Gao, X., Feng, B. (2016). Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in

- functional food production, as a potential source of retrograded starch. *Food Chemistry*, 190, 552-558.
14. Goñi, I., Garcia-Alons, A., Saura-Calixto, F. (1997). A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*, 17, 427-437.
 15. Gularte, M. A., Rosell, C. M. (2011). Physicochemical properties and enzymatic hydrolysis of different starches in the presence of hydrocolloids. *Carbohydrate Polymers*, 85, 237-244.
 16. Hirose, Y., Fujita, T., Ishii, T., Ueno, N. (2010). Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan. *Food Chemistry*, 119, 1300-1306.
 17. Holasová, A. M., Fiedlerova, V., Smrcinova, H., Orsak, M., Lachman, J., Vavreinova, S. (2002). Buckwheat: the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Research International*, 35, 207-211.
 18. Houben, A., Hochstotter, A., Becker, T. (2012). Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. *European Food Research Technology*, 235, 195-208.
 19. Huber, L. S.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Rodrigues, M. I. (2007). Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66, 142-151.
 20. Jenkins, D. J A., Wolever, T. M. S., Taylor, R. H., Fielden, H., Baldwin, J. M., Bowling, A., Newman, H. C., Jenkins, A., Goff, D. V. (1981) Glycemic index of foods: a physiological basis for carbohydrate exchange. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 34, 362-366.
 21. Kreft, I., Fabjani, N., Germ, M. (2003). Rutin in buckwheat - Protection of plants and its importance for the production of functional food. *Fagopyrum*. 20, 7-11.
 22. Lee, L. S., Choi, E., Kim, C. H., Sung, J., Kim, Y. B., Seo, D., Choi, H. W., Choi, Y., Kum, J., Park, J. D. (2015). Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. *Journal of Cereal Science*, 68, 181-186.
 23. Lin, L., Lui, H. M., Yu, Y., Lin, S., Mau, J. L. (2009). Quality and antioxidant property of buckwheat enhanced wheat bread. *Food Chemistry*, 112, 987-991.
 24. Minolta (1993). Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Osaka: Minolta Camera Co. Ltd., 49p.

25. Noort, M. W. J., Van Haaster, D., Hemery, Y., Schols, H. A., Hamer, R. J. (2010). The effect of particle size of wheat bran fractions on bread quality – Evidence for fibre–protein interactions. *Journal of Cereal Science*, 52, 59-64.
26. Perales, S., Barbera, R., Lagarda, M. J., Farre, R. (2006). Fortification of milk with calcium: effect on calcium bioavailability and interactions with iron and zinc. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 54, 4901-4906.
27. Pomeranz, Y. (1988). *Wheat, Chemistry and Technology*. 3rd Edition. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
28. Pongrac, P., Mikus, K. V., Jeromel, L., Vavpetic, P., Pelicon, P., Kaulich, B., Gianoncelli, A., Eichert, D., Regvar, M., Kreft, I. (2013). Spatially resolved distributions of the mineral elements in the grain of tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*). *Food Research International*, 54, 125-131.
29. Pongrac, P., Scheers, N., Sandberg, A., Potisek, M., Arcon, I., Kreft, I., Kump, P., Vogel-Mikuš, K. (2016). The effects of hydrothermal processing and germination on Fe speciation and Fe bioaccessibility to human intestinal Caco-2 cells in Tartary buckwheat. *Food Chemistry*, 199, 782-790.
30. Rebellato, A. P., Pacheco, B. C., Prado, J. P., Pallone, J. A. L. (2015). Iron in fortified biscuits: A simple method for its quantification, bioaccessibility study and physicochemical quality. *Food Research International*, 77, 385-391.
31. Skrabanja, V., Liljeberg-Elmstahl, H. G. M., Kreft, I., Bjorck, I. M. E. (2001). Nutritional Properties of Starch in Buckwheat Products: Studies in Vitro and in Vivo. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 49, 490-496.
32. Schmiele, M., Jaekel, L. Z., Patricio, S. M. C., Steel, C. J., Chang, Y. K. (2012). Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 2141-2150.
33. Siljeström, M., Asp, N. G. (1984). Resistant starch formation during baking effect of baking time and temperature and variations in the recipe. *European Food Research and Technology*, 181, 4-8.
34. Steadman, K. J., Burgoon, M. S., Lewis, B. A., Edwardson, S. E., Obendorf, R. L. (2001). Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions. *Journal Science Food Agriculture*, 81, 1094-1100.

35. Torbica, A., Hadnacev, M., Dapcevi, T. (2010). Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. *Food Hydrocolloids*, 24, 626-632.
36. Vogrincic, M., Timoracka, M., Melichacova, S., Vollmannova, A., Kreft, I. (2010). Degradation of Rutin and Polyphenols during the Preparation of Tartary Buckwheat Bread. *Food Chemistry*, 58, 4883-4887.
37. Wolter, A., Hager, A. S., Zannini, E., Arendt, E. K. (2013). In vitro starch digestibility and predicted glycaemic indexes of buckwheat, oat, quinoa, sorghum, teff and commercial gluten-free bread. *Journal of Cereal Science*, 58, 431-436.

ARTIGO 4

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃO SEM GLÚTEN ELABORADO COM FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Autores: Lara T. G. F. Brites; Adriana D. Meinhart, Helena T. de Godoy, Caroline J. Steel

O artigo será submetido à revista International Journal of Food Science & Technology.

ARTIGO 4 - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA, SENSORIAL E NUTRICIONAL DE PÃO SEM GLÚTEN ELABORADO COM FARINHA DE TRIGO SARRACENO REFINADA E DE GRÃO INTEIRO

Lara T. G. F. Brites¹; Adriana D. Meinhart², Helena T. de Godoy², Caroline J. Steel^{1*}

¹Departamento de Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

*Autor Correspondente. Fone:+55 19 3521 4004 E-mail: steel@unicamp.br

Resumo

Pães sem glúten à base de farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e com substituição parcial de 30 e 45% por farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) foram elaborados com o intuito de se verificar sua qualidade tecnológica e nutricional. FSR e FSG foram avaliadas quanto às suas propriedades de pasta em Rapid Visco Analyser (RVA), térmicas em DSC e termomecânicas em MixolabTM. Os pães foram avaliados tecnologicamente quanto ao volume específico, cor do miolo, umidade, atividade de água e firmeza durante 7 dias de estocagem, e nutricionalmente quanto à capacidade antioxidante, teores de rutina e quercetina, teor e digestibilidade *in vitro* das proteínas (IVPD) e digestibilidade *in vitro* do amido, sendo também submetidos a teste de aceitação sensorial. Para todos os parâmetros avaliados na análise das propriedades de pasta, os resultados foram maiores para FSR em relação a FSG, devido ao maior teor de fibras e lipídeos e menor concentração de amido na FSG. Os perfis obtidos no MixolabTM demonstraram que a FSG necessita de maiores teores de água para sua hidratação e apresentou menor grau de retrogradação, resultados coerentes com os perfis viscoamilográficos obtidos no RVA; no entanto, formou uma massa de estrutura mais fraca do que a obtida com FSR. Em relação à análise das propriedades térmicas (DSC), observou-se que a FSR e a FSG apresentaram valores de temperatura inicial (Ton), temperatura de pico (Tp) e temperatura final (Tf) de gelatinização próximos, não apresentando diferença significativa. Os pães de forma formulados com 100% FSR apresentaram bom volume específico (3,45 mL/g), menor firmeza (23,35 N), maior digestibilidade de proteínas (59,50%) e melhor apreciação sensorial, em comparação com os formulados com 30 e 45% de FSG

(Formulações F2 e F3, respectivamente). Os pães com 100% FSR apresentaram 5,13 mg/100 g de rutina e 0,22 mg/100 g de quercetina, capacidade redutora total de 6,16 mg EAG/g, capacidade antioxidante de 25,73 $\mu\text{mol ET/g}$ e teor de proteínas totais de 10,50%. A incorporação de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) atribuiu aos pães um menor volume específico (2,93 e 2,88 mL/g), maior firmeza (30,34 e 33,87 N) e menor digestibilidade de proteínas (49,77 e 48,89%); entretanto, tiveram maiores teores de rutina (9,90 e 11,54 mg/100 g) e quercetina (0,35 e 0,37 mg/100 g), maior capacidade redutora total (25,74 e 30,08 mg EAG/g), maior capacidade antioxidante (46,28 e 57,72 $\mu\text{mol ET/g}$) e maior teor de proteínas totais (12,71 e 13,05%) do que os pães com 100% FSR. Sendo assim, pode-se concluir que as farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro são promissoras na elaboração de pães sem glúten, sendo uma alternativa para os portadores de doença celíaca.

Palavras-chave: pães sem glúten, trigo sarraceno, rutina, quercetina, minerais, amido, proteínas.

Abstract

Gluten-free breads based on refined buckwheat flour (RBF) with partial substitution by 30 and 45% wholegrain buckwheat flour (WBF) were elaborated with the purpose of verifying their technological and nutritional quality. FSR and FSG were evaluated for their pasting properties in a Rapid Visco Analyzer (RVA), thermal properties in a DSC and thermomechanical properties in a MixolabTM. The breads were technologically evaluated for specific volume, crumb color, moisture, water activity and firmness during 7 days of storage, and nutritionally for antioxidant capacity, rutin and quercetin contents, protein content and *in vitro* protein digestibility (IVPD), and *in vitro* starch digestibility, also being submitted to a sensorial acceptance test. For all parameters evaluated in the analysis of pasting properties, the results were higher for RBF in relation to WBF, due to the higher content of fibers and lipids and lower concentration of starch in the latter. The profiles obtained in the MixolabTM demonstrated that WBF needs a higher amount of water for its hydration and presented a lower degree of retrogradation, results consistent with the viscoamilographic profiles obtained in the RVA; however, it formed a weaker dough than that obtained with RBF. Regarding the analysis of the thermal properties (DSC), it was observed that RBF and WBF presented values of gelatinization onset temperature (T_{on}), peak temperature (T_p) and final temperature (T_f) close to each other, showing no significant difference. The loaves formulated with 100% RBF (Formulation F1) presented good specific volume (3.45 mL/g), lower firmness (23.35

N), higher protein digestibility (59.50%) and better sensorial appreciation, compared to those formulated with 30 and 45% WBF (Formulations F2 and F3, respectively). The loaves prepared with 100% RBF had 5.13 mg/100 g of rutin and 0.22 mg/100 g of quercetin, total reducing capacity of 6.16 mg EAG/g, antioxidant activity of 25.73 $\mu\text{mol ET/g}$ and total protein content of 10.50%. The incorporation of whole grain buckwheat flour (WBF) yielded loaves with lower specific volume (2.93 and 2.88 mL/g), higher firmness (30.34 and 33.87 N) and lower protein digestibility (49.77 and 48.89%); however, they had higher levels of rutin (9.90 and 11.54 mg/100 g) and quercetin (0.35 and 0.37 mg/100 g), higher total reducing capacity (25.74 and 30.08 mg EAG/g), higher antioxidant activity (46.28 and 57.72 $\mu\text{mol ET/g}$) and higher total protein content (12.71 and 13.05%) than breads with 100% RBF. Thus, it can be concluded that refined buckwheat flour and whole grain buckwheat flour are promising in the production of gluten-free breads, being an alternative for celiac disease patients.

Keywords: gluten-free breads, buckwheat, rutin, quercetin, minerals, starch, proteins.

1. INTRODUÇÃO

A doença celíaca é uma enteropatia imuno-mediada, induzida pela exposição ao glúten na dieta. A reação à ingestão de glúten por pessoas que sofrem de doença celíaca é uma inflamação do intestino delgado, levando à má absorção de vários nutrientes como ferro, ácido fólico, cálcio e vitaminas, sendo a única forma de tratamento uma dieta isenta de glúten (Feighery, 1999; Holtmeier e Caspary, 2006).

A formulação de produtos sem glúten na indústria de alimentos apresenta grandes desafios, já que para a elaboração desses, não deve haver contato algum com matérias primas que contenham glúten, evitando a contaminação cruzada, além de formulações robustas o suficiente para suprir a falta do glúten, ingrediente primordial em produtos panificáveis (Arendt et al., 2002; Gallagher et al., 2004).

Estudos demonstram que, entre as deficiências comuns associadas com a dieta isenta de glúten, encontram-se as deficiências em fibras, proteínas e minerais. Isto ocorre porque os produtos sem glúten geralmente são ricos em carboidratos, porém, não são enriquecidos ou fortificados com estes outros nutrientes, sendo frequentemente produzidos a partir de farinhas refinadas ou amidos desprovidos de muitos desses compostos (Stojceska et al., 2010).

O trigo sarraceno tem sido considerado um ingrediente potencial para a tecnologia de panificação, já que estudos mostram uma boa contribuição deste para a melhoria da qualidade

nutricional de produtos panificáveis, devido à sua composição (Rosell e Marco, 2008; Torbica et al., 2010; Ballabio et al., 2011).

Além de proteínas e alto teor de amido, o trigo sarraceno apresenta em seus grãos outros nutrientes como minerais, vitaminas e compostos fenólicos, sendo os principais a rutina e a quercetina. Os compostos fenólicos são conhecidos por apresentarem capacidade antioxidante, e são cada vez mais evidenciados em estudos científicos por auxiliarem na redução do risco de doenças neurodegenerativas e cardiovasculares (Ikeda e Asami, 2000; Choi e Ma, 2006).

A produção de farinha é o principal destino dos grãos, sendo que a farinha de grão inteiro apresenta uma maior proporção de fibras e compostos fenólicos quando comparada à farinha refinada (Bonafaccia et al., 2003; Sedej et al., 2011; 2012).

Diante disso, o objetivo deste estudo foi estudar a utilização de farinha de trigo sarraceno refinada na elaboração de pães sem glúten, assim como sua parcial substituição por farinha de trigo sarraceno de grão inteiro, avaliando a qualidade tecnológica, sensorial e nutricional dos pães. Almeja-se propor uma nova alternativa aos portadores da doença celíaca, através de pães sem glúten, enriquecidos dos componentes oriundos do trigo sarraceno.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A farinha de trigo sarraceno refinada (FSR), apresentou teores de umidade de $13,19 \pm 0,37\%$, proteínas de $4,56 \pm 0,15\%$, extrato etéreo de $0,70 \pm 0,02\%$, cinzas de $0,62 \pm 0,02\%$, e fibra alimentar total de $2,29 \pm 0,20\%$. E a farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) apresentou teores de umidade $11,30 \pm 0,05$, proteínas de $10,21 \pm 0,90\%$, extrato etéreo de $2,12 \pm 0,07\%$, cinzas de $1,97 \pm 0,03\%$, e fibra alimentar total de $21,67 \pm 0,91\%$ (ARTIGO 1).

Os demais ingredientes para a produção dos pães foram: fermento biológico seco instantâneo, sal, açúcar, gordura vegetal *low sat* e *low trans* (Triângulo Alimentos Ltda., Itápolis, BRA), albumina de ovo em pó (Sohovos, Sorocaba, BRA), carboximetilcelulose (CMC) (Ashland Specialty Ingredients Ltda., EUA), enzima α -amilase (140.000 SKB/g) (Spring Alfa 140.000, Granotec, Curitiba, BRA), enzima transglutaminase (100 TGU/g) (VERON® TG, AB Enzimas Brasil Comercial Ltda., Barueri, BRA) e propionato de cálcio.

Os padrões de rutina e quercetina, o ácido ascórbico, a fluoresceína de sódio, o AAPH [dicloro de 2,2'-azobis (2-amidinopropano)] e o Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA). O reagente de Folin-Ciocalteu e o ácido gálico foram adquiridos da Dinâmica Ltda. (Diadema, BRA). O

metanol grau HPLC foi obtido da J.T. Backer (Center Valley, USA), HCl da Êxodo Científica (Hortolândia, BRA), metanol P. A. da Synth (Diadema, BRA) e a água ultra-pura foi obtida do sistema Milli-Q® (Millipore Corporation, FRA). Todas as soluções e amostras foram filtradas em membranas de PVDF de 0,22 µm de tamanho de poro (Millipore Corporation, FRA). Os padrões de quercetina dihidratada e rutina hidratada foram preparados em solução de metanol:água (50:50) contendo 0,04% de ácido ascórbico e mantidos em ultra-freezer a -80 °C até as análises.

2.2 Métodos

2.2.1 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta de FSR e FSG foram determinadas em triplicata no analisador rápido de viscosidade (*Rapid Visco Analyser – RVA*), utilizando-se o software *ThermoLine for Windows*, versão 2.3 (Jessup, USA) e o perfil *Standard 1*, segundo a metodologia 162 do ICC (1995). Foram avaliados os parâmetros: temperatura de pasta, viscosidade máxima, viscosidade mínima a quente, viscosidade final, quebra de viscosidade (*breakdown*) e tendência à retrogradação (*setback*).

2.2.2 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas de FSR e FSG foram determinadas em triplicata por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando-se equipamento da marca Shimadzu, modelo TA60 (Kyoto, JPN). De acordo com o método descrito por Qian e Kuhn (1999), com modificações, dois e meio miligramas de amostra foram pesados em cápsulas de alumínio, sendo adicionados de água deionizada numa proporção de 1:3 (farinha:água) e seladas hermeticamente. As cápsulas foram mantidas em temperatura ambiente por 1 h para equilíbrio do teor de umidade e então analisadas. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, varrendo uma faixa de temperatura de 30 a 95 °C. A partir dos termogramas das amostras analisadas, utilizando o programa Universal Analyzer TA Software, os valores de temperatura inicial (T_0), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_f) de gelatinização, bem como os valores de variação de entalpia (ΔH) foram obtidos, e os resultados expressos em °C para T_0 , T_p e T_f e J/g para ΔH .

2.2.3 Propriedades termomecânicas

As propriedades termomecânicas de FSR e FSG foram determinadas de acordo com o método 54-60.01 da AACCI (2010), em Mixolab™ (Chopin, Tripette et Renaud, França),

utilizando o protocolo Chopin +. Foram utilizados 75 g de amostra para cada ensaio, sendo realizados em triplicata. Os parâmetros obtidos foram: absorção de água (%) ou porcentagem de água necessária para a massa atingir 1,1 N de torque; estabilidade (minutos) ou tempo até perda de consistência até valor inferior a 11% da consistência máxima atingida durante a mistura; C1: consistência máxima; C2: enfraquecimento proteico (minutos) ou torque mínimo; C3: torque máximo durante o aquecimento, representando a taxa de gelatinização do amido; C4: torque mínimo durante o aquecimento, indicando a estabilidade ao cisalhamento do gel de amido formado; e C5: torque após o resfriamento a 50 °C, representando a taxa de retrogradação durante o resfriamento. Também foram calculados (C3 – C4), que indica a estabilidade durante o aquecimento, e (C5 – C4), que indica a tendência à retrogradação após o resfriamento, possivelmente relacionado à taxa de endurecimento dos pães.

2.2.4 Elaboração dos pães sem glúten

Foram elaborados pães com 30 e 45% de substituição da farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) por farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG), sendo cada processo realizado em triplicata. Na elaboração dos pães de forma sem glúten foi adotada uma formulação proposta por Almeida (2011), com modificações.

Na Tabela 1, estão descritos os ingredientes da formulação dos pães sem glúten à base de trigo sarraceno.

Tabela 1. Formulações dos pães de forma sem glúten com farinha de trigo sarraceno refinada e incorporados de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Ingredientes (%)	F1	F2	F3
FSR	100	70	55
FSG	-	30	45
Albumina de ovo em pó	8,5	8,5	8,5
Açúcar	5	5	5
Fermento biológico seco instantâneo	5	5	5
Gordura vegetal low sat e low trans	4	4	4
Sal	1,8	1,8	1,8
Carboximetilcelulose (CMC)	1,5	1,5	1,5
Propionato de cálcio	0,2	0,2	0,2
Enzima α -amilase atividade 140.000 SKB/g	0,0025	0,0025	0,0025
Enzima transglutaminase	0,0010	0,0010	0,0010
Água	83	83	83

FSR: farinha de trigo sarraceno refinada; FSG: farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). Base farinha (FSR + FSG).

Todos os ingredientes foram misturados em batedeira planetária (modelo K45SS, KitchenAid™, Joseph, EUA), com batedor tipo raquete, por 1 min, em velocidade baixa (58 rpm). Após esse processo, a massa foi batida por mais 5 min, em velocidade alta (220 rpm). Porções de 200 ± 1 g foram pesadas em formas de alumínio abertas (de dimensões 14 cm x 7 cm x 4 cm), sendo levadas à câmara de fermentação, modelo CCKU586820-1 (Super Freezer, Poços de Caldas, BRA), a 38 °C, 80% U.R., por 40 min. As massas foram forneasdas em forno elétrico (modelo C6, Prática Technicook, Pouso Alegre, MG, Brasil), sem injeção de vapor, à temperatura de 190 °C, por 15 min.

Após o forneamento, os pães foram desenformados, resfriados (~2 h) à temperatura ambiente, embalados em sacos de polietileno e estocados em ambiente com temperatura controlada (25 °C) até o momento das análises tecnológicas.

Para a realização das análises químicas, os pães foram liofilizados e triturados, sendo armazenados em embalagem metalizada, selada a vácuo, em freezer a -22 °C até o momento das análises.

2.2.5 Caracterização tecnológica dos pães

A umidade do miolo e da crosta dos pães foi determinada, nos dias 1, 3 e 7 de estocagem, pelo método 44-15.02 da AACCI (2010), em triplicata, sendo definida como crosta a partir de 1 cm da borda e miolo toda a porção interna.

A atividade de água do miolo e da crosta dos pães nos dias 1, 3 e 7 de estocagem foi determinada, em triplicata, em aparelho *AquaLab* digital, modelo 4TEV, fabricado pela Decagon (Pullman, USA), segundo orientações do fabricante (Aqualab, 2000).

O volume específico dos pães foi determinado, em triplicata, de acordo com o método 10-05.01 da AACCI (2010), e expresso em mL/g.

A cor instrumental do miolo dos pães foi avaliada, em triplicata, utilizando-se um espectrofotômetro MiniScan HUNTERLAB (Reston, USA), seguindo o sistema CIELab, determinando-se os valores de L^* , a^* e b^* (Minolta, 1993).

A firmeza do miolo dos pães, nos dias 1, 3 e 7 de estocagem, foi avaliada pelo método 74-10.02 da AACCI (2010), em um texturômetro universal TA-XT2, carga de 25 kg (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra), utilizando *probe* de alumínio P/35, de haste longa, com calibre de 30 mm e os seguintes parâmetros: velocidade pré-teste = 1,7 mm/s; velocidade de teste = 1,7 mm/s; velocidade pós-teste = 10,0 mm/s; força = 10 g; distância = 40%; modo: força em compressão. A avaliação foi realizada em seis replicatas, pela compressão do *probe*

em duas fatias centrais sobrepostas e dispostas horizontalmente à plataforma. Os pães foram fatiados no momento da análise em fatias de 1,2 cm de espessura.

2.2.6. Análise sensorial

A avaliação sensorial foi realizada após aprovação da pesquisa pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP/CONEP) da Universidade Estadual de Campinas, por envolver seres humanos. O parecer (número 1.537.787) encontra-se no ANEXO 2.

O experimento foi realizado no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA – UNICAMP). O teste de aceitação e intenção de compra foi aplicado a 116 provadores não-treinados de ambos os sexos, com idade variando de 17 a 59 anos, recrutados por meio de cartazes e mural eletrônico, entre alunos, funcionários e professores da Universidade Estadual de Campinas. Antes de realizar as análises, os provadores assinaram um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) (Apêndice C), indicando a sua concordância em participar do teste, conforme protocolo do Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP.

Os provadores receberam $\frac{1}{2}$ fatia das amostras do primeiro dia de estocagem, à temperatura ambiente, em cabines individuais, com a utilização de luz branca. Elas foram servidas em guardanapos codificados, com números aleatórios de três dígitos, de forma casualizada em blocos completos balanceados, juntamente com a ficha de análise (Apêndice D). O teste sensorial utilizado foi o teste de aceitação com escala hedônica não-estruturada de 9 centímetros (de “desgostei muitíssimo” a “gostei muitíssimo”) para avaliação dos atributos aparência do miolo, cor do miolo, aroma, sabor, textura e impressão global, e teste de intenção de compra com escala de atitude ou de intenção, que expressa a vontade do provador de comprar determinada amostra que provou (de 1 = “certamente não compraria” a 5 = “certamente compraria”).

2.2.7. Extração e quantificação de rutina e quercetina

Para a extração, utilizou-se o método baseado nos estudos de Hirose et al. (2010), sendo 0,1 g de amostra liofilizada dos pães pesado em eppendorf e adicionado de 1 mL de solução de metanol:água (62,5:37,5%) contendo 0,04% de ácido ascórbico, que foram levados a banho-maria a 30 °C, com agitação a 210 rpm, por 3 horas.

Todos os extratos foram filtrados em membranas de PVDF com 0,22 μ m de porosidade e armazenados a -80 °C até o momento da análise e todas as extrações foram realizadas em triplicata.

Para a quantificação de rutina e quercetina, utilizou-se a metodologia de Huber et al. (2007), com modificações. Empregou-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência Agilent 1260 (Agilent Technologies, GER), com bomba quaternária, injetor automático e detector de arranjo de fotodiodos (DAD). A coluna analítica empregada foi uma C18 (Ace HPLC Columns, EUA), com 150 mm de comprimento, 3 mm de diâmetro interno e 5 μm de tamanho de partícula, com forno da coluna controlado em 25 °C. A fase móvel utilizada foi composta por dois solventes, A (água acidificada com ácido fórmico em 0,3%) e B (metanol). A fase móvel inicial foi composta por 20% de B, com aumento linear do gradiente até 70% aos 4 minutos e 20% aos 4,1 minutos, mantendo-se assim até o final da análise (7,2 minutos). O fluxo foi de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume de injeção foi de 50 μL . A identificação foi realizada por comparação dos espectros de absorção das amostras com os espectros dos padrões e por co-cromatografia. A quantificação foi realizada por calibração externa, com detecção em 370 nm.

2.2.8 Extração e quantificação dos compostos fenólicos totais e determinação da capacidade antioxidante

A extração foi baseada no método descrito por Costantini et al. (2014), em triplicata. As amostras de pães liofilizadas (3 g) foram extraídas com 30 mL de solução 80% etanol, por 20 minutos, em banho ultrassônico Cleaner (T740, Unique, BRA), com frequência de 40 KHz e potência de 63 W. Em seguida, os extratos foram centrifugados a 10.000 rpm por 10 minutos, e os sobrenadantes foram recolhidos e armazenados em frascos âmbar a -18 °C até o momento das análises.

A capacidade redutora total (CRT) foi determinada de acordo com o método Folin-Ciocalteu (Singleton e Rossi, 1965), em triplicata. A leitura da absorbância foi realizada em cubeta de vidro a 760 nm e os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico por massa de amostra (EAG/g de amostra).

A capacidade antioxidante das farinhas e dos pães foi determinada utilizando-se o método de capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC), baseado no método descrito por Dávalos et al. (2004). Todas as misturas de reação foram preparadas em triplicata, com três ensaios independentes para cada amostra. Os resultados foram com base na área sob a curva (AUC) para o tempo de declínio da fluorescência e os resultados foram expressos em mol equivalente de Trolox (ET) por unidade de massa de amostra (g).

2.2.9 Determinação da digestibilidade das proteínas *in vitro* (IVPD)

A determinação da digestibilidade das proteínas dos pães foi realizada como descrita por Akeson e Stahmann (1964), com modificações.

Foi pesado 1 g da amostra liofilizada em tubos de centrífuga (50 mL) e adicionados 15 mL de HCL e 1,5 mg de pepsina. Os tubos foram incubados em banho com agitação (70 rpm), por 3 h, a 37 °C. Posteriormente, os tubos foram resfriados em banho de gelo e o pH neutralizado (pH 7) com NaOH 0,5 M. Foram adicionados à solução neutralizada 4 mg de pancreatina, 7,5 mL de tampão fosfato e 1 mL de tolueno, e os tubos foram novamente incubados a 37 °C, por 24 h, com agitação. Ao final da incubação, foram adicionados 10 mL de ácido tricloroacético (ATA) para inativação enzimática, o volume foi ajustado com água destilada para 50 mL e os tubos foram então centrifugados a 2.500 rpm por 20 min.

O volume de sobrenadante foi medido e 10 mL foram colocados em tubos micro Kjeldahl e secos em estufa, a 50 °C, por 12 h. Após secagem, determinou-se o nitrogênio do sobrenadante seco através da metodologia micro Kjeldahl (AOAC, 1980). A digestibilidade das proteínas foi estimada utilizando-se a Equação 1:

$$\text{IVPD (\%)} = \frac{\text{Teor de proteína do sobrenadante} \times 100}{\text{Teor de proteína total da amostra}} \quad \text{Eq. 1}$$

2.2.10 Digestibilidade *in vitro* do amido

A determinação da digestibilidade do amido foi realizada nas amostras dos pães, como descrito por Gularte e Rosell (2011) com modificações. Uma quantidade de 0,1 g de amostra liofilizada foi incubada em 4 mL de tampão de maleato de sódio (0,1 M, pH 6,0), α -amilase pancreática (10 mg/mL) e amiloglicosidase (3,3 U/mL), em banho de água com agitação, a 37 °C (0,5-16 h), com alíquotas de 200 μ L sendo retiradas durante o período de incubação. As alíquotas foram mantidas em banho de água fervente durante 5 min para finalizar a reação enzimática e, em seguida, 200 μ L de etanol (96%) foram adicionados. As amostras foram centrifugadas durante 5 min, a 2.000 rpm, a 4 °C. O sedimento foi lavado duas vezes com etanol a 50% (100 μ L) e os sobrenadantes reunidos e mantidos a 4 °C para a determinação da glicose.

O amido remanescente após 16 horas de hidrólise foi solubilizado com 2 mL de KOH 2 M. A solução foi diluída em 8 mL de acetato de sódio (1,2 M, pH 3,8) e incubada com 100 μ L de amiloglicosidase (330 U) em banho com agitação, a 50 °C, por 30 min, e

posteriormente centrifugada a 2.000 rpm, por 10 min. O sobrenadante foi mantido para determinação da glicose.

O teor de glicose foi medido utilizando-se o *kit* de glicoseoxidase-peroxidase (GOPOD). A leitura da absorbância foi realizada em cubetas, a 510 nm, e o amido foi calculado como a glicose (mg) x 0,9.

De acordo com a taxa de hidrólise do amido, três frações diferentes foram quantificadas: amido rapidamente digerível (ARD) – percentual do amido total hidrolisado no prazo de 30 min de incubação; amido lentamente digerível (ALD) – percentual do amido total hidrolisado entre 30 e 120 min; e amido resistente (AR) – amido não hidrolisado após 16 h de incubação.

As curvas de hidrólise foram construídas (30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) e a área abaixo das curvas foi calculada. O índice de hidrólise (IH) foi calculado como a relação entre a área da curva de hidrólise de cada amostra e a área da curva de hidrólise do alimento referência (pão branco), sendo expresso em porcentagem. Já o IG foi calculado de acordo com a Equação 2, como proposto por Goñi et al. (1997).

$$IG = 39,71 + 0,549 * IH \quad \text{Eq. 2}$$

2.2.11 Fibra alimentar

O teor de fibra alimentar total dos pães foi calculado com base nos teores encontrados nas farinhas (FSR e FSG), levando-se em conta a perda de umidade dos pães no forneamento.

2.2.12 Análise Estatística

Todos os resultados foram avaliados através de ANOVA, teste de Tukey ($p < 0,05$) utilizando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, USA). Para os resultados de propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas das FSR e FSG, utilizou-se teste T, com intervalo de confiança de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, são apresentados os resultados encontrados para as propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas das farinhas de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG).

Para todos os parâmetros avaliados na análise das propriedades de pasta (Figuras 1 e 2, ANEXO 3), os resultados foram maiores para FSR. Mesmo ambas as farinhas serem

provenientes do mesmo grão, as diferentes frações que compõem FSR e FSG justificam essa diferença. A FSG apresenta maior teor de fibras e de lipídeos e, conseqüentemente, menor concentração de amido (Kang et al., 2015).

Tabela 2. Propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas das farinhas de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG).

	FSR	FSG
Propriedades de pasta		
Temperatura de pasta (°C)	71,03±0,03 ^a	74,85±0,43 ^a
Viscosidade máxima (cP)	4990±311 ^a	1567±76 ^b
Viscosidade mínima (cP)	4198±459 ^a	2318±76 ^b
Viscosidade final (cP)	10000±375 ^a	1206±35 ^b
Quebra de viscosidade (<i>Breakdown</i>) (cP)	791±169 ^a	361±53 ^b
Tendência à retrogradação (<i>Setback</i>) (cP)	5802±84 ^a	1112±41 ^b
Propriedades térmicas (gelatinização)		
Temperatura inicial (Ton °C)	66,06±0,44 ^a	68,00±0,35 ^a
Temperatura de pico (Tp °C)	70,68±0,37 ^a	72,71±0,28 ^a
Temperatura final (Tf °C)	75,41±0,26 ^a	76,27±0,56 ^a
ΔH	7,41±0,18 ^a	2,86±0,07 ^b
Propriedades termomecânicas		
C1 (min)	10,07±0,28 ^a	9,87±0,43 ^a
C2 (Nm)	0,38±0,03 ^b	0,50±0,1 ^a
C3 (Nm)	2,70±0,03 ^a	1,93±0,09 ^b
C4 (Nm)	2,53±0,04 ^a	1,73±0,05 ^b
C5 (Nm)	3,91±0,09 ^a	3,06±0,01 ^b
C3 - C4 (Nm)	0,17±0,05 ^a	0,19±0,04 ^a
C5-C4 (Nm)	1,38±0,05 ^a	1,32±0,05 ^b
Estabilidade (min)	10,84±1,35 ^b	11,92±1,36 ^a
Absorção de água (%)	63,30±0,17 ^b	68,10±0,6 ^a

Médias seguidas de uma mesma letra nas linhas não diferem significativamente pelo teste T (intervalo de confiança de 95%). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

A temperatura de pasta indica a temperatura em que a viscosidade da suspensão de amido começa a aumentar com o aquecimento (Singh et al., 2011). Assim, pode-se dizer que a FSR e a FSG possuem características bem semelhantes quanto à temperatura de empastamento do amido, já que se trata do mesmo amido e não apresentaram diferença significativa.

A viscosidade máxima foi muito superior para a FSR (4.990±311 cP) em relação à FSG (1.567±76 cP), o que demonstra uma maior concentração de amido na FSR (de 59 a 70% em base seca).

Os resultados demonstram uma diminuição da viscosidade durante a fase em que as suspensões das farinhas passam por cozimento e agitação mecânica (*breakdown*). Baixos valores de *breakdown* indicam melhor estabilidade da pasta de amido frente a estas condições. A FSG apresentou um valor mais baixo, porém esse baixo valor de *breakdown* possivelmente foi causado pela presença de fibras e proteínas, que interferem na pasta de amido formada, indicando um efeito protetor sobre o gel de amido (Inglett et al., 2009).

Durante o resfriamento da amostra, a reassociação das moléculas constituintes do amido (amilose e amilopectina) resulta na formação de uma estrutura de gel e a viscosidade aumenta até atingir a viscosidade final. Esta fase é descrita como *setback* e está relacionada com a reorganização das moléculas de amido e a tendência à retrogradação (Singh et al., 2011). Foram observados maiores valores de *setback* para a FSR, como esperado, já que possui maior teor de amido em sua composição em relação à FSG, indicando também uma maior quantidade de amilose em sua composição, que é a principal responsável pela retrogradação inicial (Ragae e Abdel-Aal, 2006).

Em relação à análise das propriedades térmicas (DSC), observou-se que a FSR e a FSG apresentaram valores de T_{on} , T_p e T_f próximos, não apresentando diferença significativa. A temperatura de pico (T_p) seguiu a mesma tendência da temperatura de pasta do RVA, como também encontrado por Qian e Kuhn (1999).

Os resultados obtidos para a variação de entalpia de gelatinização demonstram que a FSR necessitou de maior energia para que ocorresse a gelatinização do amido. Essa maior energia pode ser devido à existência de outros componentes como fibras, presentes na FSG, que podem interferir na gelatinização. Santos et al. (2008), que estudaram a cinética de gelatinização e retrogradação de farinhas misturadas a fibras, observaram a diminuição da entalpia de gelatinização com a presença das fibras, devido à ligação da água com as fibras, reduzindo a disponibilidade desta para que ocorra a gelatinização. Li et al. (1997), relataram a dificuldade de se isolar o amido do trigo sarraceno e a interferência de outros componentes do grão sobre as características térmicas do amido.

Na primeira etapa da curva do MixolabTM (Figuras 1 e 2, ANEXO 4) são obtidas características da proteína da matéria prima estudada, pelos parâmetros de absorção de água, estabilidade da massa, consistência (C1) e enfraquecimento protéico durante o aquecimento (C2) (Torbica et al., 2008). Podemos observar (Tabela 2) que a absorção de água foi maior para FSG, bem como, a estabilidade da massa. Isso ocorre devido à presença das fibras, havendo uma maior necessidade de hidratação e formando uma massa mais rígida, tida como mais estável; entretanto, não houve diferença significativa para a consistência da massa (C1).

O enfraquecimento protéico (C2) ou torque mínimo foi menor na FSR do que na FSG, indicando interferência das fibras e lipídeos da FSG durante a mistura e o aquecimento da massa.

Na segunda parte da curva, são obtidas características do amido da matéria prima estudada, que se dá pelos parâmetros: taxa de gelatinização do amido (C3), estabilidade do gel de amido formado (C4) e taxa de retrogradação (C5); e os calculados: estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4) e tendência à retrogradação após o resfriamento ou, indiretamente, a taxa de endurecimento dos pães (C5 – C4) (Torbica et al., 2008).

A FSR apresentou maior taxa de gelatinização do amido (C3) do que a FSG, como também verificado nos resultados de viscosidade máxima (RVA), devido ao maior teor de amido disponível na amostra e à presença de fibras e lipídeos na FSG. A estabilidade do gel de amido formado (C4) foi maior na FSR do que na FSG, bem como a taxa de retrogradação (C5), sendo esses mesmos comportamentos observados nos parâmetros *breakdown* e *setback* do RVA. Devido à presença das fibras na FSG, há um possível impedimento da reorganização das moléculas do amido após o resfriamento, contribuindo para uma menor taxa de retrogradação (Sabanis et al., 2009).

Todos os parâmetros avaliados estão de acordo com o estudo de Torbica et al. (2010), que investigaram o comportamento de farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro no MixolabTM, e concluíram que essa análise fornece informação rápida sobre o comportamento das farinhas, sendo importante para o desenvolvimento de produtos sem glúten.

Para a estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4) não houve diferença significativa entre FSR e FSG, já para a tendência à retrogradação após o resfriamento (C5 – C4), a FSR apresentou uma maior tendência a retrogradar do que a FSG, resultados esses que estão de acordo com os encontrados no parâmetro *setback* do RVA, indicando que os pães produzidos com a FSR tendem a ser mais endurecidos após a estocagem.

De acordo com os perfis obtidos no MixolabTM, na elaboração de pães à base de FSR incorporados de FSG serão necessários maiores teores de água e a massa apresentaria uma estrutura mais fraca do que os elaborados exclusivamente com FSR. No entanto, a incorporação de FSG pode contribuir com a diminuição do grau de retrogradação do amido, indicando efeitos *anti-staling* sobre os produtos formulados com essa farinha.

Na Figura 1, são apresentados os pães sem glúten formulados com 100% FSR e com substituição parcial de 30 e 45% por FSG.

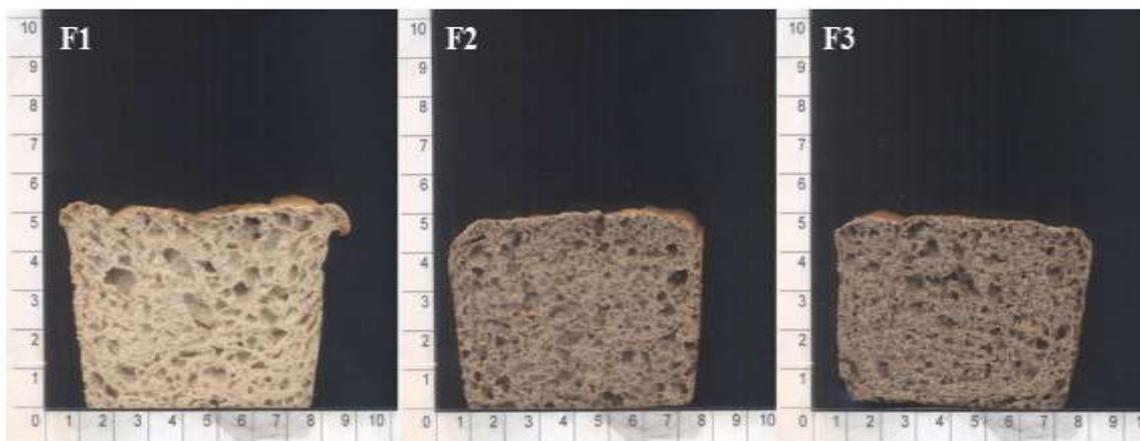


Figura 1 – Pães sem glúten elaborados com FSR e FSG. F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados da umidade e da atividade de água (crosta e miolo) dos pães formulados e armazenados durante 7 dias.

Tabela 3. Umidade (%) e atividade de água (Aw) da crosta e do miolo dos pães sem glúten elaborados com 100% FSR e com incorporação de 30 e 45% de FSG.

	Umidade (%)					
	Crosta			Miolo		
	Dia 1	Dia 3	Dia 7	Dia 1	Dia 3	Dia 7
F1	34,66±0,29 ^{bB}	35,48±0,31 ^{aB}	36,04±0,16 ^{aB}	45,28±0,10 ^{aA}	43,91±0,11 ^{bA}	42,32±0,23 ^{bA}
F2	35,67±0,07 ^{bA}	36,18±0,11 ^{bA}	36,99±0,24 ^{aA}	45,24±0,91 ^{aA}	43,83±0,09 ^{bA}	42,43±0,90 ^{bA}
F3	35,55±0,12 ^{bA}	36,14±0,09 ^{bA}	37,05±0,10 ^{aA}	44,59±0,12 ^{aB}	43,78±0,10 ^{aA}	42,23±0,08 ^{bA}
	Aw					
	Crosta			Miolo		
	Dia 1	Dia 3	Dia 7	Dia 1	Dia 3	Dia 7
F1	0,9637±0,01 ^{ns}	0,9633±0,01 ^{ns}	0,9621±0,01 ^{ns}	0,9761±0,01 ^{ns}	0,9727±0,01 ^{ns}	0,9700±0,01 ^{ns}
F2	0,9649±0,01 ^{ns}	0,9650±0,01 ^{ns}	0,9642±0,01 ^{ns}	0,9758±0,01 ^{ns}	0,9750±0,01 ^{ns}	0,9692±0,01 ^{ns}
F3	0,9721±0,01 ^{ns}	0,9634±0,01 ^{ns}	0,9630±0,01 ^{ns}	0,9742±0,01 ^{ns}	0,9722±0,01 ^{ns}	0,9686±0,01 ^{ns}

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas linhas e de uma mesma letra maiúscula nas colunas, para crosta e miolo separadamente, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. ns – não significativo.

A umidade da crosta apresentou diferença significativa entre os dias de estocagem, ganhando umidade com o passar dos dias; e o miolo também apresentou diferença significativa com a perda de umidade durante os dias de estocagem. A umidade migra do miolo para a crosta durante a estocagem, o que justifica os resultados encontrados (Cauvain e

Young, 2010). Entre as diferentes formulações, não houve diferença significativa na umidade da crosta e miolo. Apesar da utilização de vários ingredientes na formulação, a quantidade de água adicionada foi fixada, o que justifica as formulações não apresentarem diferença estatística para o teor de umidade. Entretanto, não foi observado o efeito de retenção de umidade pelas fibras.

Para a atividade de água, não foram encontradas diferenças significativas nem da crosta, nem do miolo dos pães sem glúten, nas diferentes formulações e durante a estocagem. Esta situou-se por volta de 0,96 para a crosta e 0,97 para o miolo dos pães. A atividade de água está associada à conservação microbiológica, sendo que quanto maior a A_w do produto, maior poderá ser o crescimento indesejável de microrganismos e, conseqüentemente, menor o tempo de conservação (Ayub et al., 2003). A atividade de água de pães é elevada ($>0,95$), o que requer o uso de conservantes, ou outras estratégias, para aumentar a sua vida de prateleira. Como era de se esperar, observou-se uma maior atividade de água no miolo do que na crosta dos pães sem glúten, e esta não apresentou diferença significativa ao longo dos 7 dias de estocagem.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados de volume específico, cor e textura dos pães sem glúten formulados.

Tabela 4. Volume específico, cor e textura (diferentes dias de estocagem) dos pães sem glúten elaborados com 100% FSR e incorporados de 30 e 45% FSG.

Formulações	F1	F2	F3
Volume específico (mL/g)			
	3,45±0,05 ^a	2,93±0,16 ^b	2,88±0,10 ^b
Cor			
<i>L</i> *	66,45±0,32 ^a	49,35±1,03 ^b	45,35±0,38 ^c
<i>a</i> *	3,16±0,06 ^c	4,63±0,08 ^b	4,82±0,05 ^a
<i>b</i> *	16,10±0,22 ^a	13,27±0,35 ^b	12,98±0,07 ^b
Textura			
Firmeza (N) 1° dia	23,35±1,15 ^{cB}	30,34±1,56 ^{bC}	33,87±2,00 ^{aC}
Firmeza (N) 3° dia	32,60±1,30 ^{cA}	37,11±1,67 ^{bB}	40,11±1,46 ^{aB}
Firmeza (N) 7° dia	33,61±2,71 ^{cA}	43,57±2,90 ^{bA}	46,90±2,53 ^{aA}

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula nas linhas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Médias seguidas de uma mesma letra maiúscula nas colunas, para a avaliação da firmeza, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Os pães sem glúten elaborados com 100% FSR (F1) apresentaram maior volume específico, seguido pelos elaborados com 30% FSG (F2) e 45% FSG (F3). As Formulações F2 e F3 não apresentaram diferença significativa entre si.

A ausência do glúten tem grande influência sobre as propriedades reológicas da massa, e, devido ao baixo aprisionamento de gás durante a fermentação, os volumes de pães sem glúten tendem a ser menores. A adição de hidrocolóides, como a CMC utilizada neste estudo, auxilia na produção de pães sem glúten com maiores volumes (Houben et al., 2012).

Torbica et al. (2010) avaliaram formulações de pães sem glúten à base de farinha de arroz e farinhas de trigo sarraceno, com e sem casca, nas proporções de 10, 20 e 30%, e observaram que os pães com maiores teores das farinhas de trigo sarraceno apresentaram maior volume e menor grau de retrogradação em relação aos elaborados exclusivamente com farinha de arroz.

Almeida (2011) otimizou o desenvolvimento de pão sem glúten à base de fécula de mandioca modificada, farinha de arroz, albumina de ovo pasteurizada, acidificada e desidratada e CMC, e obteve volumes específicos de 2,6 a 3,4 mL/g, valores inferiores ou iguais aos encontrados neste estudo.

Mariotti et al. (2013) avaliaram a aplicação de farinha de trigo sarraceno refinada e HPMC nas propriedades de pães sem glúten elaborados a partir de misturas comerciais à base de farinha de arroz e amido de milho, e observaram que a incorporação de 40% de farinha de trigo sarraceno e 0,5% de HPMC contribuiu para um maior volume específico (3,41 mL/g), em relação aos pães elaborados utilizando as formulações sem glúten comerciais. Além disso, a incorporação de farinha de trigo sarraceno e HPMC contribuiu para uma menor firmeza dos pães durante a estocagem (2 dias).

Costantini et al. (2014) investigaram formulações sem glúten à base de 100% farinha de trigo sarraceno sem a adição de hidrocolóides, e encontraram volume específico muito inferior aos encontrados neste estudo (1,4 mL/g); com isso, pode-se dizer que a utilização de CMC e da albumina contribuiu significativamente para o volume dos pães deste estudo.

Quanto aos parâmetros de cor, as formulações que foram incorporadas de FSG (F2 e F3) apresentaram menor luminosidade (L^*) e maior tendência à coordenada a^* , em relação à Formulação F1 elaborada com 100% FSR, devido à presença de compostos como as fibras e compostos fenólicos (Costantini et al., 2014).

A firmeza dos pães é relacionada à força necessária para comprimir o alimento na boca, sendo fortemente relacionada à percepção de frescor pelos consumidores (Gallagher et al., 2004).

Para a textura, as formulações apresentaram diferença significativa entre si, sendo que a F1, formulada apenas com FSR, apresentou a menor firmeza, seguida pelas Formulações F2 e F3, incorporadas de 30 e 45% FSG, respectivamente. Quanto maior a incorporação de FSG na formulação, maior foi a firmeza dos pães. De acordo com Schmiele et al. (2012), pães com maiores concentrações de fibras possuem menores volumes específicos, o que reflete em uma maior firmeza, devido à compactação da estrutura. Outro fato é que a adição de fibras pode gerar um espessamento das paredes dos alvéolos, refletindo em maior firmeza. Isto justifica a maior firmeza dos pães incorporados de FSG, que possuíam menor volume específico (Tabela 4).

Durante a estocagem, todas as formulações apresentaram um aumento da firmeza do miolo. Entretanto, a Formulação F1 não apresentou diferença significativa na firmeza do dia 3 para o dia 7 de estocagem.

Em formulações de pães convencionais com glúten, a adição de matérias primas ricas em fibras contribui para a diminuição da taxa de envelhecimento dos pães. As fibras podem atrapalhar a retrogradação do amido, diminuindo a firmeza durante a estocagem (Schmiele et al., 2012). Sabanis et al. (2009), que avaliaram o efeito de fibras alimentares sobre as propriedades de pães sem gluten, algumas fibras possuem alta capacidade de ligação com a água, diminuindo a água disponível para a gelatinização do amido durante o processo de forneamento dos pães e, conseqüentemente, a retrogradação. Entretanto, esse comportamento não foi encontrado neste estudo, onde as maiores incorporações de FSG (e, conseqüentemente, de fibras) atribuíram maior firmeza aos pães.

Wronkowska et al. (2013) estudaram formulações sem glúten à base de amido de milho e amido de batata, e substituíram 10, 20, 30 e 40% por farinha de trigo sarraceno refinada. Os autores observaram que com 30% de substituição conseguiram o maior volume específico (3,28 mL/g), cor mais escura em relação ao produto sem trigo sarraceno e uma diminuição da firmeza dos pães durante a estocagem. Isto sugere que, para este estudo, uma substituição em menores proporções de FSR por FSG poderia ser mais interessante do ponto de vista tecnológico.

Na Tabela 5, são apresentados os resultados de quantificação de rutina e quercetina, da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante dos pães formulados com FSR e FSG.

A Formulação F3 foi a que apresentou maior teor de rutina, seguida por F2 e F1. Já para quercetina, as Formulações F2 e F3 não diferiram estatisticamente entre si. Os maiores teores de rutina e quercetina nas formulações incorporadas de FSG são devidos às maiores

concentrações desses compostos nas camadas mais externas do grão (Sedej et al., 2012; Lee et al., 2015).

Tabela 5. Teores de rutina e quercetina, capacidade redutora total e capacidade antioxidante dos pães sem glúten elaborados com 100% FSR e incorporados de 30 e 45% FSG (b.u.)

Formulações	Rutina (mg/100g)	Quercetina (mg/100g)
F1	5,13±0,20 ^c	0,22±0,01 ^b
F2	9,90±0,20 ^b	0,35±0,02 ^a
F3	11,54±0,45 ^a	0,37±0,01 ^a
	Capacidade redutora total (mg EAG/g)	Capacidade antioxidante ORAC (μmol ET/g)
F1	6,16±0,06 ^c	25,73±3,21 ^c
F2	25,74±0,06 ^b	46,28±2,85 ^b
F3	30,08±0,05 ^a	57,72±2,12 ^a

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas, para uma avaliação específica, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. EAG: equivalentes de ácido gálico. ET: equivalentes de Trolox.

A rutina é um dos principais compostos fenólicos do trigo sarraceno, presente na forma livre, o que facilita sua extração por solventes como etanol e metanol (Hung e Morita, 2008).

Muitos estudos vêm associando os teores de rutina à capacidade antioxidante do trigo sarraceno (Kreft et al., 2006; Hung e Morita 2008; Zielinska et al., 2012). Os antioxidantes são compostos que protegem as células contra efeitos nocivos de espécies reativas de oxigênio. O desequilíbrio dos antioxidantes pode resultar em estresse oxidativo, levando a danos celulares. O estresse oxidativo tem sido associado ao câncer, ao envelhecimento, à aterosclerose, a inflamações e a doenças neurodegenerativas (Harborne e Williams, 2000).

A quercetina pode se encontrada nos alimentos na forma glicosilada e na forma aglicona, sendo que a natureza da glicosilação (açúcar ligado) influencia na absorção no organismo (Crespy et al., 1999). No trigo sarraceno, a maior parte da quercetina encontrada se trata da aglicona, ou seja, é uma rutina que teve a hidrólise da ligação com o seu glicosídeo (açúcar) (Morishita et al., 2007).

A rutina e a quercetina podem auxiliar na proteção contra estas doenças, colaborando com as vitaminas antioxidantes e enzimas para o sistema de defesa do corpo humano (Wang et al., 2010), entretanto, os compostos glicosilados como a rutina são mais solúveis em água, o que facilita a absorção dos mesmo pelas células epiteliais do intestino grosso (Behling et al., 2004).

A Formulação F3 apresentou também maior capacidade redutora total e maior capacidade antioxidante, seguida pelas Formulações F2 e F1. Como esperado, os pães incorporados de FSG tinham maior capacidade redutora total, bem como maior capacidade antioxidante, devido à presença das partes mais externas do grão. A FSR, por ser formada quase que exclusivamente pelo endosperma amiláceo, possui uma quantidade menor de compostos fenólicos e produz pães com menor capacidade redutora total e conseqüentemente com menor capacidade antioxidante (Lee et al., 2015).

Segundo Holasová et al. (2002), a capacidade antioxidante do trigo sarraceno é mais elevada quando comparada com a de aveia e de cevada, apresentando de 2 a 5 vezes mais compostos fenólicos do que os mesmos e tendo uma capacidade antioxidante de 2 a 7 vezes maior do que a da cevada, da aveia e do triticale.

Chlopicka et al. (2012) estudaram a capacidade antioxidante das farinhas de trigo sarraceno, amaranto e quinoa, e observaram que o trigo sarraceno possui uma capacidade antioxidante aproximadamente 2 vezes maior do que a do amaranto e da quinoa, pelo método DPPH. A incorporação da farinha de trigo sarraceno contribuiu também para uma maior capacidade antioxidante nos pães formulados, seguida pela quinoa e pelo amaranto.

Os resultados de capacidade redutora total e capacidade antioxidante não são provindos exclusivamente dos teores de rutina e quercetina, mas também de outros compostos fenólicos do trigo sarraceno, que estão presentes no grão em menores quantidades, como orientina, vitexina e isovitexina (Zielinska et al., 2012).

Na Tabela 6, são apresentados os teores de proteínas totais e a digestibilidade das proteínas dos pães elaborados com FSR e FSG.

Tabela 6. Digestibilidade das proteínas dos pães sem glúten

Formulações	Teor total de proteínas (%)	Digestibilidade das proteínas (%)
F1	10,50±0,24 ^c	59,50±2,43 ^a
F2	12,71±0,50 ^b	49,77±2,28 ^b
F3	13,05±0,98 ^a	48,89±2,24 ^c

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

Os resultados demonstram que os pães sem glúten elaborados com a incorporação de FSG apresentaram maior teor de proteínas; entretanto, a digestibilidade das proteínas dos pães elaborados apenas com FSR foi maior do que a dos pães elaborados com FSG.

De acordo com Duodu et al. (2003), a digestibilidade das proteínas pode ser afetada por fatores exógenos como inibidores de protease, ácido fítico, polifenóis e taninos e fatores endógenos como a estrutura da proteína, o que justifica a diminuição da digestibilidade quando houve a incorporação de FSG, já que as partes externas do grão apresentam fitatos e polifenóis (Vojtiškova e Kračmar, 2013). Vale ressaltar que as formulações tiveram a utilização de 8,5% de albumina de ovo, o que contribuiu com o teor de proteínas totais.

Considerando uma porção (50 g), o pão da Formulação F1 possui 3,15 g de proteínas que podem ser absorvidas, enquanto que o da Formulação F2 possui 3,16 g e o da Formulação F3 3,19 g. Sendo assim, apesar da menor digestibilidade apontada nas Formulações F2 e F3, o consumidor poderia absorver a mesma quantidade de proteínas, já que o método *in vitro* indica o potencial de absorção de proteínas no organismo (Akeson e Stahmann, 1964).

A Figura 2 apresenta as porcentagens de hidrólise do amido dos pães sem glúten formulados com FSR e incorporados de FSG, em comparação ao pão branco referência.

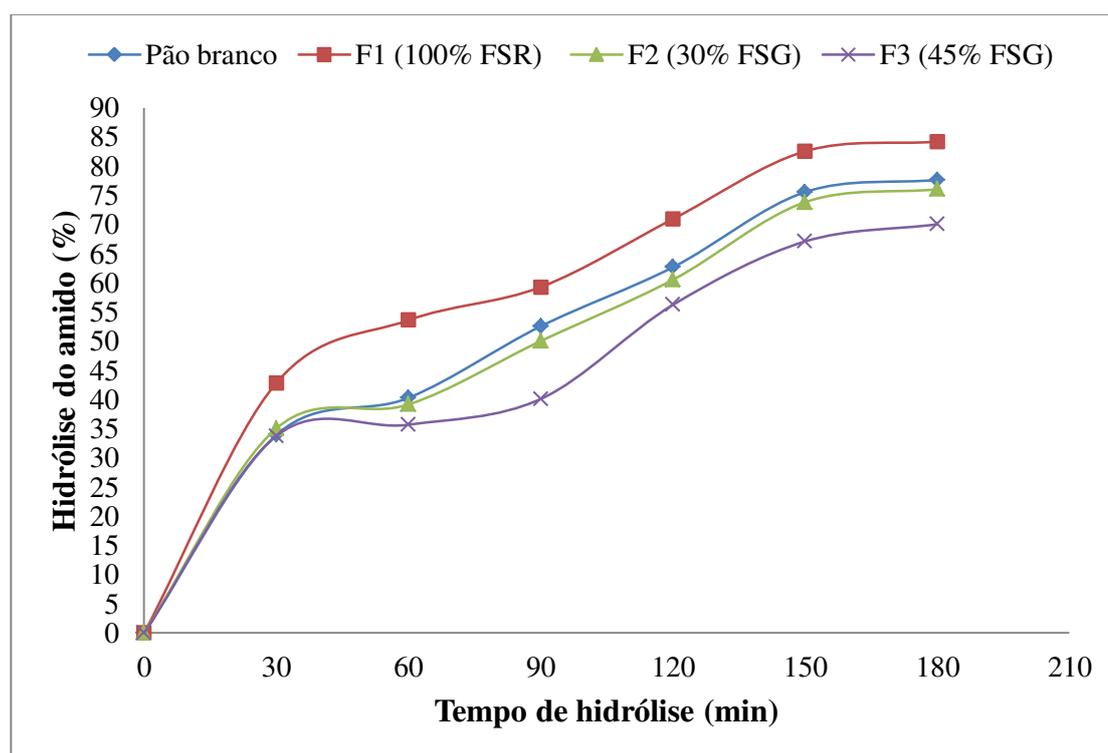


Figura 2 – Porcentagem de amido hidrolisado nos diferentes tempos de hidrólise nos pães sem glúten à base de FSR e incorporados de 30 e 45% de FSG.

Com 30 minutos de hidrólise (amido rapidamente digerível), 33% do amido total do pão branco referência e das Formulações F2 e F3 foi hidrolisado, enquanto que a Formulação F1 com 100% FSR no mesmo tempo, apresentou 42% do amido total hidrolisado. De 30 a 120 minutos de tempo de reação (amido lentamente digerível), a hidrólise foi de 60% do

amido total para a amostra de pão branco referência e de 70% para a Formulação F1, enquanto que para as Formulações F2 e F3, com incorporação de FSG, no mesmo tempo obteve-se 60 e 56% do amido total hidrolisado. Os pães incorporados de 45% FSG apresentaram menor porcentagem de amido hidrolisado em relação ao pão com 100% FSR e ao pão branco referência em todos os tempos de hidrólise, como era esperado, já que a FSG apresenta maior quantidade de fibras (carboidratos não digeríveis). De 150 a 180 minutos, todas as amostras apresentaram porcentagem de hidrólise constante, sendo a hidrólise total das amostras de pão branco 78%, F1 84%, F2 76% e F3 70%.

Na Tabela 7, são apresentados os teores de amido total, amido resistente, índice de hidrólise e índice glicêmico dos pães sem glúten.

Tabela 7. Valores médios de amido total (AT), índice de hidrólise (IH) e índice glicêmico (IG), dos pães sem glúten elaborados com FSR e FSG.

Amostra	Amido total (% AT)	Amido resistente (% AR)	Índice de hidrólise (IH)	Índice Glicêmico (IG)
Pão branco	71,07±6,06 ^b	0,11±0,02 ^b	100 ^b	94,61 ^b
F1	74,93±1,94 ^a	0,21±0,02 ^a	115,63±2,73 ^a	103,19±0,82 ^a
F2	69,79±5,03 ^b	0,19±0,02 ^a	97,62±4,88 ^b	93,31±1,16 ^b
F3	62,02±1,76 ^c	0,15±0,03 ^b	88,17±5,02 ^c	88,12±1,27 ^c

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. Valores de IG obtidos pela equação: $IG = 39,71 + 0,549 * IH$, proposta por Goñi et al. (1997).

O maior teor de amido total foi encontrado na formulação F1, seguido pelas formulações controle, F2 e F3. Com maiores incorporações de FSG, menores foram os teores de amido total encontrado. A maior porcentagem de amido resistente foi encontrada na formulação F1, entretanto, todos os valores são considerados baixos.

Os alimentos sem glúten em geral são produzidos com diferentes combinações de amidos e apresentam alto índice glicêmico, já que essas matérias primas possuem uma digestão rápida, com rápida absorção dos carboidratos (Berti et al., 2004). De acordo com Cronin e Shanahan (1997), a doença celíaca está associada a uma alta incidência de diabetes, sendo muito importante o desenvolvimento de alimentos com menores índices glicêmicos para o controle da dieta.

Goñi et al. (1997) propõem que o índice de hidrólise representa a razão da área da curva de hidrólise do alimento teste, sob a área do alimento padrão (pão branco), sendo o

índice de hidrólise uma metodologia correlacionada à resposta glicêmica do alimento. Neste estudo, os pães elaborados exclusivamente com FSR apresentaram um maior índice de hidrólise (IH) e um maior índice glicêmico (IG), quando comparados ao pão padrão (pão branco). Através da adição de FSG, houve a diminuição do IH e do IG. Entretanto, apenas na formulação F3, com incorporação de 45% FSG, houve diferença significativa do padrão (pão branco). Essa diminuição se deve à incorporação de fibras e, conseqüentemente, ao menor teor de amido disponível para a ação enzimática.

Os pães incorporados de FSG podem ser promissores por apresentarem um menor índice glicêmico (IG), aumentando a saciedade e diminuindo a possibilidade de um pico de insulina no sangue após o seu consumo, devido à menor porcentagem de amido, como também observado por Wolter et al. (2013).

Wolter et al. (2013), que estudaram a digestibilidade *in vitro* do amido em pães sem glúten à base de trigo sarraceno, aveia, quinoa, sorgo e *teff*, observaram que o pão de trigo sarraceno comercial possuía um índice de hidrólise menor do que o pão de quinoa, pão comercial sem glúten à base de farinha de arroz e amido de milho e pão branco referência. É possível que a farinha comercial utilizada por estes autores tenha tido uma maior porcentagem das camadas mais externas do grão e, conseqüentemente, de fibras, que a farinha refinada que produzimos.

Os teores de fibra alimentar total dos pães das Formulações F1 (100% FSR), F2 (30% FSG + 70% FSR) e F3 (45% FSG + 55% FSR) foram de 1,39, 4,25 e 5,88%, respectivamente. Considerando-se que produtos com mais de 2,5 g de fibras na porção de 50 g podem ser considerados como fonte de fibras, a formulação F3 se destaca por apresentar 2,94 g/porção, podendo usar esta alegação (Brasil, 2012).

Na Tabela 8, são apresentadas as médias das notas de aceitação atribuídas pelos provadores na análise sensorial dos pães.

As notas obtidas na análise sensorial demonstram que a aceitação dos atributos aparência do miolo e cor do miolo foi menor para a Formulação 3, com 45% de FSG, o que acabou afetando a impressão global. Para os demais atributos (aroma, sabor, textura e impressão global) não houve diferença estatística entre as amostras.

Para aparência e cor do miolo, as Formulações F1 e F2 não apresentaram diferença significativa entre si. A Formulação F3 teve uma aceitação menor destes atributos, o que influenciou a impressão global. Para os parâmetros aroma, sabor e textura não houve diferença significativa entre nenhuma das amostras. Os resultados indicam que, mesmo com a

incorporação de FSG, os provadores não apontaram diferenças entre os pães sem glúten quanto ao aroma, sabor e textura.

Tabela 8. Aceitação sensorial dos atributos dos pães de trigo sarraceno sem glúten.

Formulações	Atributos sensoriais					
	Aparência do miolo	Cor do miolo	Aroma	Sabor	Textura	Impressão global
F1	6,17±1,70 ^a	6,20±1,73 ^a	5,45±1,19 ^{ns}	4,97±1,14 ^{ns}	3,92±1,25 ^{ns}	4,82±1,93 ^a
F2	5,84±1,90 ^a	5,84±1,90 ^a	5,55±1,82 ^{ns}	4,77±1,86 ^{ns}	3,83±1,17 ^{ns}	4,71±1,83 ^a
F3	5,16±2,19 ^b	5,10±2,15 ^b	5,40±2,01 ^{ns}	4,91±1,90 ^{ns}	3,82±1,22 ^{ns}	4,50±1,80 ^b

Médias seguidas de uma mesma letra nas colunas não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

F1 (100% FSR); F2 (70% FSR + 30% FSG); F3 (55% FSR + 45% FSG). FSR - farinha de trigo sarraceno refinada; FSG - farinha de trigo sarraceno de grão inteiro. ns - não significativo.

Para a aparência do miolo, a cor do miolo e a impressão global, os pães preferidos pelos provadores foram os das Formulações F1 e F2, indicando que essas formulações são promissoras para a elaboração de pães sem glúten agradáveis aos consumidores e com benefícios nutricionais.

Todas as amostras de pães sem glúten apresentaram uma intenção de compra negativa (“certamente não compraria” e “provavelmente não compraria”). A formulação F1 (100% FSR) foi a melhor avaliada, recebendo o maior número de “provavelmente compraria” (27%).

A não obtenção de notas mais altas pode ser devido à participação de provadores que podem consumir produtos com glúten, o que involuntariamente faz com que haja uma comparação entre os pães com e sem glúten. Muitos provadores relataram a textura mais seca e o sabor não característico de pães. Entretanto, 3 provadores portadores da doença celíaca que participaram da análise atribuíram as melhores notas para sabor (8,1), textura (7) e impressão global (8) das amostras avaliadas, sendo por essa minoria, a amostra F2 a preferida. Esse fato demonstra que uma análise sensorial realizada por provadores que consumam, em seu dia-a-dia, produtos sem glúten seria fundamental para uma real avaliação das amostras.

4. CONCLUSÕES

Os pães formulados apenas com farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) apresentaram bom volume específico, menor firmeza durante a estocagem, maior digestibilidade das proteínas e uma melhor aceitação sensorial em relação às demais formulações. Entretanto, a incorporação de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) atribuiu aos pães um maior teor de fibras devido à incorporação do farelo, uma capacidade

reduzida quatro vezes maior e uma capacidade antioxidante aproximadamente duas vezes maior que o pão com 100% FSR, além de uma maior concentração de rutina e quercetina, compostos cada vez mais evidenciados pelos seus benefícios a saúde.

Os resultados encontrados neste estudo apontam a farinha de trigo sarraceno como uma matéria prima potencial para o desenvolvimento de formulações sem glúten, tanto na forma refinada, quanto na de grão inteiro.

Referências

1. AACCI - American Association of Cereal Chemists International (2010). Approved methods of the AACCI. 11th edition, St. Paul.
2. Akesson, W. R., Stahmann, S. (1964). A pepsin pancreatin digest index of protein quality evaluation. *The Journal of Nutrition*, 83, 257-261.
3. Almeida, O. P. de. (2011). Pão de forma sem glúten a base de farinha de arroz. 261f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
4. AOAC. (1997). Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 10.ed. Gaithersburg, Maryland.
5. Arendt, E. K., O'Brien, C. M., Schober, T., Gormley, T. R., Gallagher, E. (2002). Development of gluten-free cereal products. *Farm and Food*, 12, 21-27.
6. Ayub, M., Wahab, S., Durrani, Y. (2003). Effect of water activity (Aw) moisture content and total microbial count on the overall quality of bread. *International Journal Agriculture and Biology*, 5, 274-278.
7. Ballabio, C., Uberti, F., Lorenzo, C. Di., Brandolini, A., Penas, E., Restani, P. (2011). Biochemical and immunochemical characterization of different varieties of amaranth (*Amaranthus l. ssp.*) as a safe ingredient for gluten-free products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 12969-12974.
8. Behling, E. B., Sendão, M. C., Francescato, H. D. C., Antunes, L. M. G., Bianchi, L. P. (2004). Flavonoide quercetina: aspectos gerais e ações biológicas, *Alimentos e Nutrição*, 15, 285-292.
9. Berti, C., Riso, P., Monti, L. D., Porrini, M. (2004). In vitro starch digestibility and in vivo glucose response of gluten-free foods and their gluten counterparts. *European Journal of Nutrition*. 43, 198-204.

10. Bonafaccia, G., Marocchini, M., Kreft, I. (2003). Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*, 80, 9-15.
11. Brasil. Ministerio da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº54 de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. Brasília, DF.
12. Cauvain, S. P., Young, L. S. (2009). Tecnologia de panificação, 2º Ed., Manole Barueri, SP.
13. Chlopicka, J., Pasko, P., Gorinstein, S., Jedryas, A., Zagrodzki, P. (2012) Total phenolic and total flavonoid content, antioxidant activity and sensory evaluation of pseudocereal breads. *LWT - Food Science and Technology*, 46, 548-555.
14. Choi, S., Ma, C. (2006). Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. *Food Research International*, 39, 974-981.
15. Costantini, L., Lukšić, L., Molinari, R., Kreft, I., Bonafaccia, G., Manzi, L., Merendino, N. (2014). Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. *Food Chemistry*. 165, 232-240.
16. Crespy, V., Morand, C., Manach, C., Besson, C., Demigne, C., Remesy C. (1999). Part of quercetin absorbed in the small intestine is conjugated and further secreted in the intestinal lumen. *American Journal of Physiology*, 277, 120-126.
17. Cronin, C., Shanahan, F. (1997). Insulin dependent diabetes mellitus and celiac disease. *Lancet*, 349, 1096-1097.
18. Dávalos, A., Miguel, M., Bartolomé, B., Lopez-Fandiño, R. (2004). Antioxidant activity of peptides derived from egg white proteins by enzymatic hydrolysis. *Journal of Food Protection*, 67, 1939-1944.
19. Duodu, K. G., Taylor, J. R. N., Belton, P. S., Hamaker, B. R. (2003). Factors affecting sorghum protein digestibility. *Journal of Cereal Science*, 38, 117-131.
20. Feighery, C. (1999). Fortnightly review: Celiac disease. *British Medical Journal*, 319, 236-239.
21. Gallagher, E., Gormley, T. R., Arendt, E. K. (2004). Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 143-152.
22. Goñi, I., Garcia-Alons, A., Saura-Calixto, F. (1997). A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*, 17, 427-437.

23. Gularte, M. A., Rosell, C. M. (2011). Physicochemical properties and enzymatic hydrolysis of different starches in the presence of hydrocolloids. *Carbohydrate Polymers*, 85, 237-244.
24. Harborne, J. B., Williams, C. A., (2000). Advances in flavonoid research since 1992. *Phyto chemistry*, 55, 481-504.
25. Hirose, Y.; Fujita, T.; Ishii, T.; Ueno, N. (2010). Antioxidative properties and flavonoid composition of Chenopodium quinoa seeds cultivated in Japan. *Food Chemistry*, 119, 1300-1306.
26. Holasová, A. M., Fiedlerova, V., Smrcinova, H., Orsak, M., Lachman, J., Vavreinova, S. (2002). Buckwheat: the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Research International*, 35, 207-211.
27. Holtmeier W., Caspary W. F. (2006). Celiac disease. *OJRD- Orphanet Journal of Rare Diseases*, 1, 1-8.
28. Houben, A., Hochstotter, A., Becker, T. (2012). Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. *Euro pean Food Research Technology*, 235, 95-208.
29. Huber, L. S.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Rodrigues, M. I. (2007). Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66, 142-151.
30. Hung, P. V., Morita, N. (2008). Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities. *Food Chemistry*, 109, 325-331.
31. ICC - International Association of Cereals Science and Technology (1996). Standard n° 162 - Rapid pasting method using the Newport Rapid ViscoAnalyser.
32. Ikeda, K., Asami, Y. (2000). Mechanical characteristics of buckwheat noodles. *Fagppyrum*, 17, 67-72.
33. Inglett, G. E., Xu, J., Stevenson, D. G., Chen, D. (2009). Rheological and pasting properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flours with and without jet-cooking. *Cereal Chemistry*, 86, 1-6.
34. Kang, T. Y., Sohn, K. S., Yoon, M., Lee, J., Ko, S. (2015). Effect of the shape of rice starch granules on flour characteristics and gluten-free bread quality. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 1743-1749.
35. Kreft, I., Fabjan, N., Yasumoto, K. (2006). Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. *Food Chemistry*, 98, 508-512.

36. Lee, L. S., Choi, E.; Kim, C. H., Sung, J., Kim, Y. B., Seo, D., Choi, H. W., Choi, Y., Kum, J., Park, J. D. (2015). Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. *Journal of Cereal Science*, 68, 181-186.
37. Li, W., Lin, R., Corke, H. (1997). Physicochemical Properties of Common and Tartary Buckwheat Starch. *Cereal Chemistry*, 74, 79-82.
38. Mariotti, M., Pagani, A. M., Lucisano, M., 2013. The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures. *Food Hydrocolloids*. 30, 393-400.
39. Minolta (1993). Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Osaka: Minolta Camera Co. Ltd., 49p.
40. Morishita, T., Yamaguchi, H., Degi, K. (2007). The contribution of polyphenols to antioxidative activity in common buckwheat and tartary buckwheat grain. *Plant Production Science*, 10, 99-104.
41. Qian, J., Kuhn, M. (1999). Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis, and differential scanning calorimetry. *European Food Research and Technology*, 209, 277-280.
42. Ragaei, S., Abdel-Aal, E. S. (2006). Pasting properties of starch and protein in selected cereals and quality of their food products. *Food Chemistry*, 95, 9-18.
43. Rosell, C. M., Marco, C. (2008). Rice: Gluten-free cereal products and beverages. Oxford, UK: Elsevier, p. 81-100.
44. Sabanis, D., Lebesi, D., Tzia, C. (2009). Effect of dietary fibre enrichment on selected properties of gluten-free bread. *LWT - Food Science and Technology*, 42, 1380-1389.
45. Santos, E. Rosell, C. M., Collar, C. (2008). Gelatinization and retrogradation kinetics of high-fiber wheat flour blends: a calorimetric approach. *Cereal Chemistry*, 85, 455-463.
46. Schmiele, M., Jaekel, L. Z., Patricio, S. M. C., Steel, C. J., Chang, Y. K. (2012). Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 2141-2150.
47. Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V., Canadanovic-Brunet, J. (2012). Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activities. *Journal of Food Science*, 77, 954-959.
48. Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V., Hadnadev, M. (2011). Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. *Journal Cereal Science*, 54, p.347-353.

49. Singh, S., Singh, N., Macritchie, F. (2011). Relationship of polymeric proteins with pasting, gel dynamic- and dough empirical-rheology in different Indian wheat varieties. *Food Hydrocolloids*, 25, 19-24.
50. Singleton, V. L., Rossi, J. A. JR. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 3, 144-158.
51. Stojceska, V., Ainsworth, P., Plunkett, A., Ibanoglu, S. (2010). The advantage of using extrusion processing for increasing dietary fibre level in gluten-free products. *Food Chemistry*, 121, 156-164.
52. Torbica, A., Hadnacev, M., Dapcevi, T. (2010). Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. *Food Hydrocolloids*, 24, 626-632.
53. Torbica, A., Hadnadev, M., Dokić, P., Sakač, M. (2008). Mixolab profiles of gluten free products ingredients. *Food Processing: Quality and Safety*, 35, 19-26.
54. Vojtiškova, P., Kračmar, S. (2013). Crude protein, fibre and phytic acid in vitro digestibility of selected legume and buckwheat samples. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 61, 227-232.
55. Wang, J., Zhang, Q., Zhang, Z., Song, H., Li, P. (2010). Potential antioxidant and anticoagulant capacity of low molecular weight fucoidan fractions extracted from *Laminaria japonica*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 6-12.
56. Wolter, A., Hager, A. S., Zannini, E., Arendt, E. K. (2013). In vitro starch digestibility and predicted glycaemic indexes of buckwheat, oat, quinoa, sorghum, teff and commercial gluten-free bread. *Journal of Cereal Science*, 58, 431-436.
57. Wronkowska, M., Haros, M., Soral-Śmietana, M. (2013). Effect of starch substitution by buckwheat flour on gluten-free bread quality. *Food Bioprocess Technology*, 6, 1820-1827.
58. Zielinska, D., Turemko, M., Kwiatkowski, J., Zieliński, H. (2012). Evaluation of flavonoid contents and antioxidant capacity of the aerial parts of common and tartary buckwheat plants. *Molecules*, 17, 9668-9682.

DISCUSSÃO GERAL

DISCUSSÃO GERAL

A discussão geral está dividida em sete sub-tópicos: (i) Principais aspectos do trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) e seu potencial de aplicação em panificação; (ii) Caracterização físico-química das matérias primas; (iii) Propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas da farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG); (iv) Propriedades reológicas, de pasta e termomecânicas da farinha de trigo refinada (FTR) e dos *blends* com farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG); (v) Caracterização tecnológica dos pães com e sem glúten; (vi) Caracterização química dos pães convencionais e sem glúten; e (vii) Análise sensorial, iniciando com maiores detalhes sobre o trigo sarraceno e a justificativa do seu uso em todo o trabalho. Como foi utilizado como Revisão Bibliográfica o capítulo aceito para publicação sobre a elaboração de produtos sem glúten (Gluten-free bakery and pasta products), uma das partes deste trabalho, sentimos a necessidade de fornecer ao leitor mais informações sobre a principal matéria prima utilizada. Seguimos com uma discussão do trabalho como um todo: (i) os principais aspectos do trigo sarraceno e seu potencial de aplicação; (ii) a caracterização físico-química de todas as matérias primas utilizadas no estudo (farinha de trigo, farinha de trigo sarraceno refinada e farinha de trigo sarraceno de grão inteiro), seguindo para a avaliação das propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas das FSR e FSG, que são as matérias primas incorporadas às formulações dos pães, e não podem ser avaliadas isoladamente pelas análises reológicas, já que não possuem glúten. Essa avaliação auxiliou na interpretação dos resultados posteriores, já que as FSR e FSG já se encontravam caracterizadas; (iii) após o adequado conhecimento das matérias primas, seguiu-se para a discussão da avaliação reológica (farinografia, extensografia, alveografia, propriedades termomecânicas em MixolabTM e propriedades de pasta) dos *blends*, para compreensão das possíveis interferências sobre a qualidade da massa e posterior produção de pães; (iv) após a produção dos pães (com e sem glúten), discutiu-se quanto à composição química e nutricional de cada formulação e sua qualidade tecnológica, finalizando o estudo com a análise sensorial.

Principais aspectos do trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) e seu potencial de aplicação em panificação

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench), trigo mourisco ou trigo preto, como também é conhecido, pertence à família das *Polygonaceae*, sendo uma planta

dicotiledônea. Apesar do nome, ele não apresenta nenhum parentesco com o trigo comum (*Triticum aestivum* L.), que é uma gramínea monocotiledônea (CHOI e MA, 2006).

As sementes do trigo sarraceno são largas na base e triangulares em toda a seção transversal. A cor das sementes pode variar entre marrom, preta ou cinza e seu tamanho varia de acordo com a sua variedade e condições de cultivo. Os grãos são constituídos por sementes verdadeiras, envolvidas por uma casca, como pode ser observado na Figura 1. Devido à sua composição química e à forma como é utilizado, o trigo sarraceno é considerado semelhante às gramíneas, sendo definido como um pseudocereal (ABDEL-AAL e WOOD, 2005).

De acordo com Wijngaard et al. (2007), que estudaram a microestrutura dos grãos de trigo sarraceno por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a semente do trigo sarraceno é encoberta por uma casca (pericarpo) muito aderida, seguida de uma camada de aleurona, onde estão concentradas a maior parte das proteínas.



Figura 1 – Sementes de trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench).

Fonte: Adaptado de W.P. Armstrong (2001).

O componente mais abundante no trigo sarraceno é o amido, compondo 59 a 70% (b.s.) de todo o grão. Os grânulos de amido desse grão são irregulares, poligonais, com áreas planas de empacotamento do endosperma e tamanhos de 1 a 11 μm . A composição desse amido isolado é diferente quando comparado ao de cereais, apresentando um alto teor de amilose (15 a 52%) e uma alta capacidade de ligação com a água (79 a 104%) (ABDEL AAL e WOOD, 2005).

Os grãos de trigo sarraceno também são nutricionalmente conhecidos por apresentarem proteínas de alto valor biológico, com uma sequência equilibrada de aminoácidos essenciais, apresentando em sua composição inclusive lisina e arginina. As proteínas do trigo sarraceno são ricas em albuminas e globulinas e não apresentam as proteínas formadoras da rede de glúten, sendo uma opção para a elaboração de alimentos isentos de glúten (ALVAREZ-JUBETE et al., 2010). Além de amido e proteínas, o trigo

sarraceno apresenta em suas sementes outros nutrientes, como minerais (magnésio, zinco, cobre e cálcio), vitaminas do complexo B e compostos fenólicos (IKEDA e ASAMI, 2000; CHOI e MA, 2006).

O trigo sarraceno possui inúmeros compostos fenólicos. Segundo Verardo et al. (2010), são encontrados mais de 30 compostos fenólicos livres na farinha de trigo sarraceno. Dentre esses, podem ser destacadas a rutina e a quercetina, que são os compostos majoritários do grão (HOLASOVÁ et al., 2002).

Os compostos fenólicos constituem uma das principais classes de compostos químicos, com uma grande variedade de estruturas que são responsáveis por grande parte das características organolépticas, como sabor, cor e aroma, nos alimentos e bebidas derivados de plantas. Existe um crescente interesse nesses compostos, devido ao seu efeito positivo contra algumas doenças, como alguns tipos de câncer e doenças coronarianas, atribuído à sua capacidade antioxidante; bem como aos seus efeitos antibacterianos, antivirais, antialérgicos e vasodilatadores (ROSS e KASUM, 2002).

A rutina e a quercetina são os principais e mais abundantes representantes dos compostos fenólicos da classe dos flavonóides no trigo sarraceno. A rutina consiste de uma molécula de quercetina glicosilada, necessitando de hidrólise para a liberação da quercetina aglicona (KREFT et al., 2003). Estes compostos estão dispostos principalmente na parede celular que compõe a casca do grão, de forma livre e ligada, sendo apontados em estudos como os principais responsáveis pela capacidade antioxidante do trigo sarraceno (FABJAN et al., 2003; INGLETT et al., 2011)

Segundo Holasová et al. (2002), as diferentes cultivares de trigo sarraceno apresentam diferentes teores rutina e outros flavonóides. Ainda segundo estes autores, a capacidade antioxidante de sementes de trigo sarraceno é mais elevada quando comparada com a de aveia e cevada, apresentando de 2 a 5 vezes mais compostos fenólicos do que os mesmos e tendo uma capacidade antioxidante de 2 a 7 vezes maior do que a da cevada, da aveia e do triticale. Assim, apontaram uma relação estatisticamente significativa entre os compostos fenólicos totais do trigo sarraceno, com o conteúdo de rutina e a capacidade antioxidante.

O principal destino dos grãos de trigo sarraceno é a produção de farinha. A produção de farinha comercial é realizada através do descasque dos grãos, por processo de abrasão antes da moagem, ou a farinha é peneirada posteriormente à moagem (SEDEJ et al., 2012).

Com a utilização dos grãos inteiros para a produção da farinha, há um grande aumento da proporção de fibras, quando comparada à farinha refinada. Bonafaccia et al. (2003) estudaram variedades de trigo sarraceno e observaram que a farinha refinada possui em torno

de 6,7% (b.s.) de fibras totais, sendo 0,8% solúveis, e seu farelo possui 26,3% de fibras totais, sendo 0,91% solúveis.

Outra diferença significativa da farinha integral e da farinha refinada é a quantidade de compostos fenólicos. Em estudos realizados por Sedej et al. (2011; 2012), os conteúdos de compostos fenólicos encontrados em farinha de trigo sarraceno de grão inteiro foram de 2 a 5 vezes maiores do que os encontrados na farinha refinada, possuindo maior capacidade redutora e maior capacidade antioxidante.

Hung e Morita (2008) demonstraram que a variedade dos grãos, as condições ambientais no plantio, o processo de moagem utilizado podem influenciar na presença e na distribuição dos compostos fenólicos, bem como na capacidade antioxidante final.

Por seu apelo funcional, uma variedade de alimentos tem sido incorporada de trigo sarraceno e estes são amplamente consumidos em países asiáticos. Produtos como massas, pães, panquecas e flocos de cereais vêm sendo investigados com a incorporação deste grão, a fim de se determinar e adequar a sua utilização (CHOY et al., 2013).

O pão representa um alimento básico para a grande maioria da população mundial e pode contribuir substancialmente para a ingestão de nutrientes (GIMÉNEZ-BASTIDA et al., 2015), sendo esse alimento um ótimo meio para que os benefícios do trigo sarraceno cheguem até a população.

Lin et al. (2009) estudaram o pão branco reforçado de até 15% de farinha de trigo sarraceno e observaram que os pães incorporados de farinha de trigo sarraceno apresentaram sabor e *mouthfeel* (sensação na boca) superior ao pão tradicional, além de apresentar uma maior quantidade de rutina e quercetina, com aumento da capacidade antioxidante.

Torbica et al. (2010) avaliaram formulações de pães sem glúten à base de farinha de arroz e farinha de trigo sarraceno, com e sem casca, nas proporções de 10, 20 e 30%, e observaram que os pães com maiores teores de farinhas de trigo sarraceno apresentaram maior volume e menor grau de retrogradação em relação aos elaborados exclusivamente com farinha de arroz.

Chlopicka et al. (2012) avaliaram o conteúdo de fenólicos totais, a capacidade antioxidante e o perfil sensorial de pães de forma incorporados de 15 e 30% de farinha de pseudocereais (trigo sarraceno, quinoa e amaranto), e observaram que a incorporação de farinha de trigo sarraceno contribuiu com o maior conteúdo de fenólicos totais e com a maior capacidade antioxidante, bem como com um perfil sensorial mais positivo em relação aos pães incorporados de quinoa e amaranto. Porém, nesse estudo, não foi avaliada a qualidade tecnológica dos pães.

Szawara-Nowak et al. (2016) estudaram a capacidade antioxidante e a bioacessibilidade dos compostos fenólicos de pães de farinha de trigo reforçados com farinha de trigo sarraceno branca e integral tostada nas proporções de 10, 20, 30, 40 e 50%. Os autores observaram que, com maiores incorporações da farinha de trigo sarraceno, foi maior a quantidade de compostos fenólicos totais, sendo que os pães incorporados de 50% farinha de sarraceno integral tostada, teve um aumento de 11 vezes em relação ao pão branco. Entretanto, nesse estudo, os autores não avaliaram a qualidade tecnológica dos pães, nem a sua aceitação sensorial.

O trigo sarraceno tem sido considerado um ingrediente potencial para a tecnologia de panificação, já que estudos demonstram uma boa contribuição deste para a melhoria da qualidade nutricional e tecnológica de produtos panificáveis sem glúten, devido à sua composição (ROSELL e MARCO, 2008; TORBICA et al., 2010).

Entretanto, é relevante ressaltar que o tratamento hidrotérmico do trigo sarraceno durante o processamento pode reduzir os níveis de alguns compostos fenólicos, que podem ser degradados ou combinados a outras moléculas (KREFT et al., 2006; CHOY et al., 2013).

Caracterização físico-química das matérias primas

O Artigo 1 traz como primeira figura a microscopia eletrônica de varredura do grão de trigo sarraceno e de suas respectivas farinhas refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG). Através desta análise foi possível observar a diferença entre o tamanho de partícula das farinhas. A FSR apresentou menor tamanho de partícula ($99,81\% \leq 0,250$ mm) e menor rendimento (53,80%) na moagem devido ao predomínio do endosperma amiláceo, enquanto que a FSG apresentou um tamanho de partícula maior, com $60,05\% \leq 0,250$ mm, e maior rendimento na moagem (92,31%).

O maior grau de extração aumentou, conseqüentemente, os teores de proteínas, extrato etéreo, cinzas e fibras da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (Artigo 1: Tabela 2), devido à maior incorporação das camadas externas do grão, as quais apresentam maiores teores destes compostos se comparadas às demais partes do grão (BONAFACCIA et al., 2003).

A farinha de trigo refinada (FTR) e a FSG não apresentaram diferença significativa para o teor de proteínas (10,29 e 10,21 g/100 g, respectivamente), sendo que a FSR apresentou o menor teor deste nutriente (4,56 g/100 g). Esse fato se deve à separação das frações no processo de moagem, pois a FSR possui majoritariamente as frações do endosperma amiláceo em seu conteúdo, enquanto que a FSG possui todas as frações do grão,

aumentando o teor de proteínas pela presença da camada de aleurona. Além disso, o farelo proveniente das camadas externas do grão também é responsável pelo aumento significativo do teor de extrato etéreo, cinzas e fibras alimentares (Artigo 1: Tabela 2) na FSG (WATANABE 1998).

Os parâmetros L^* , a^* e b^* apresentados na Tabela 2 do Artigo 1, mostram que a FSG apresentou a menor luminosidade ($L^* = 75,29$) e a maior tendência à coordenada a^* (2,75) em comparação com as demais farinhas. A presença de componentes do farelo como fibras e compostos fenólicos, de acordo com Torbica (2012), pode contribuir para uma coloração mais escura e marrom avermelhada da farinha de grão inteiro.

Considerando os resultados obtidos para os teores de rutina e quercetina das farinhas, observou-se que na FTR não foram encontrados estes compostos fenólicos. Na FSG foram detectados cerca de 4 vezes mais rutina e quercetina que na FSR (18,45 e 4,60 mg/100 gde rutina, e 0,04 e 0,16 mg/100 g de quercetina, respectivamente; Artigo 1: Tabela 4). O menor teor desses compostos na FSR é devido à remoção das camadas mais externas do grão, inerente ao processo de obtenção da farinha refinada. De acordo com Sedej et al. (2012), a rutina e a quercetina são compostos encontrados em maiores teores nas camadas mais externas do grão, justificando os valores encontrados na FSG.

A capacidade redutora total da FSG foi maior à observada na FSR e na FTR, bem como a capacidade antioxidante (Artigo 1: Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente). Os compostos fenólicos do trigo sarraceno e da farinha de trigo comum concentram-se nas camadas mais externas do grão (casca e farelo), sendo essas camadas removidas durante o processo de moagem da FSR ou FTR, justificando o menor conteúdo de fenólicos e a menor capacidade antioxidante nas farinhas refinadas de trigo sarraceno e de trigo comum (LI et al., 2013; HUNG e MORITA, 2008). Porém, mesmo que em menor quantidade, a FSR apresentou um maior conteúdo de compostos fenólicos e capacidade antioxidante em relação à FTR.

Propriedades de pasta, propriedades térmicas e propriedades termomecânicas da farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG)

Estas análises estão relacionadas ao comportamento do amido das farinhas. Observou-se que, para todos os parâmetros avaliados na análise das propriedades de pasta, os resultados foram superiores sempre com a FSR (Artigo 4: Tabela 2). Apesar de ambas as farinhas serem provenientes do mesmo grão, as diferentes composições de frações da moagem justificam

essa diferença. A FSG possui maiores teores de fibras e de lipídeos e uma menor concentração de amido disponível para a gelatinização. As fibras e os lipídeos podem exercer um efeito protetor sobre a pasta de amido formada interferindo em parâmetros como *setback* e *breakdown* (INGLETT et al., 2009).

Em relação à análise das propriedades térmicas (DSC) (Artigo 4: Tabela 2), a FSR e a FSG apresentaram valores de temperatura inicial (T_{on}), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_f) de gelatinização próximos, não apresentando diferença significativa, demonstrando que para essa análise, devido à avaliação ser apenas da temperatura de gelatinização, não houve interferência negativa de outros constituintes como fibras e lipídeos, sendo que a temperatura de pico (T_p) seguiu a mesma tendência da temperatura de pasta no RVA.

A variação da entalpia de gelatinização (ΔH) demonstrou que a FSR precisa de uma maior energia para que ocorra a gelatinização do amido. Esse fato pode ser explicado pela maior concentração de amido que esta farinha apresenta em relação à FSG, que possui outros componentes que diluem o amido existente.

A análise das propriedades termomecânicas das FSR e FSG no MixolabTM demonstrou na primeira etapa da curva que a absorção de água e a estabilidade da massa foram maiores para a FSG (Artigo 4: Tabela 2) do que para a FSR. Esse comportamento ocorre devido à presença de maior conteúdo de fibras na FSG, que forma uma massa rígida, tida como mais estável, e que necessita de maior quantidade de água para hidratação das fibras e das proteínas. Porém, não foi encontrada diferença significativa para o parâmetro consistência (C1), que indica que tanto a FSR, quanto a FSG, não formam uma massa coesa durante a mistura.

Essa diminuição se dá principalmente devido à diluição do glúten e à qualidade proteica das farinhas de trigo sarraceno, que não formam uma massa coesa durante a mistura.

Ainda sobre os parâmetros encontrados na primeira etapa da curva do MixolabTM, o enfraquecimento proteico (C2), ou torque mínimo, foi menor para a FSR, sugerindo uma possível interferência das fibras e lipídeos presentes na FSG durante o aquecimento da massa (Artigo 4: Tabela 2).

Na segunda etapa da análise das propriedades termomecânicas foram obtidas as características do amido das matérias primas, através dos parâmetros: taxa de gelatinização do amido (C3), estabilidade da pasta de amido formado (C4) e taxa de retrogradação (C5); e os calculados: estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4) e tendência à retrogradação após o

resfriamento ou, indiretamente, a taxa de endurecimento dos pães (C5 – C4) (TORBICA et al., 2016).

Observou-se que a FSR apresentou maior taxa de gelatinização (C3), maior estabilidade da pasta de amido formada (C4) e maior taxa de retrogradação após o resfriamento (C5), comportamentos esses que também foram observados nos resultados de viscosidade máxima (equivalente a C3) e viscosidade final (equivalente a C5) no RVA. A presença de maiores teores de fibras e lipídeos na FSG justificam os menores valores encontrados (Artigo 4: Tabela 2), já que a presença destes componentes interfere na formação das pastas de amido e na reorganização das suas moléculas após o resfriamento (SABANIS et al., 2009).

A estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4), não apresentou diferença significativa entre FSR e FSG. Entretanto, para a tendência à retrogradação após o resfriamento (C5 – C4), a FSR apresentou uma maior tendência a retrogradar do que a FSG, resultados esses que estão de acordo com os encontrados no parâmetro *setback* do RVA.

Propriedades reológicas, de pasta e termomecânicas da farinha de trigo refinada (FTR) e dos *blends* com farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) e farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG)

A avaliação destas propriedades auxilia a predizer o comportamento das massas durante as diferentes etapas de processamento: mistura, descanso, fermentação e forneamento; além de indicar a qualidade dos produtos finais.

Na análise reológica que avalia as propriedades farinográficas, ou de mistura da massa, a incorporação de FSR diminuiu a absorção de água nos *blends* com 30 e 45% de incorporação, em relação a 100% FTR. Entretanto, a incorporação de FSG nos *blends* não apresentou interferência no parâmetro absorção de água, quando comparado aos valores de 100% FTR (Artigo 2: Tabela 1). Apesar de estudos mostrarem o aumento da absorção de água em formulações com fibras (SEHN, 2015), nesse estudo estamos adicionando uma farinha sem glúten, o que diminui a competição pela hidratação do glúten com a fibra, justificando os resultados encontrados nas formulações adicionadas de FSG.

Para o tempo de chegada, os *blends* incorporados de FSR não diferiram dos resultados encontrados para 100% FTR, enquanto que a incorporação de FSG aumentou o tempo de chegada, possivelmente devido à maior quantidade de fibras provenientes da FSG, que possuem uma velocidade de hidratação menor que a de proteínas (SCHMIELE et al., 2012).

O tempo de desenvolvimento e a estabilidade das massas diminuíram com a incorporação de FSR ou FSG em ambos os níveis (30 e 45%) em relação a 100% FTR (Artigo 2: Tabela 1). Esse fato se justifica devido à diluição da rede de glúten nos *blends*, com maior teor de amido nos *blends* com FSR, e de fibras nos *blends* com FSG, tendo como consequência um menor tempo de desenvolvimento da massa e uma menor estabilidade frente à mistura (LI et al., 2015).

Para os parâmetros extensográficos, que indicam o comportamento das massas durante as etapas de descanso e fermentação, observou-se que a incorporação de FSR ou FSG diminuiu a resistência à extensão (R) das massas dos *blends* em todos os tempos (45, 90 e 135 minutos) em relação a 100% FTR (Artigo 2: Tabela 2). Devido à diluição do glúten pela incorporação de FSR ou FSG torna-se difícil a formação de uma massa com resistência ou elasticidade (SCHMIELE et al., 2012). Outro fato que pode estar associado principalmente aos *blends* com FSG é o alto teor de fibras, que promove um maior efeito de ruptura na rede de glúten, afetando as características da massa (SENH, 2015).

A incorporação de FSR teve uma maior contribuição para a redução da resistência e resistência máxima (R e Rm) quando comparada aos resultados encontrados nos *blends* com FSG (Artigo 2: Tabela 2), sendo justificado pela presença das fibras, que dão origem a uma massa mais firme, gerando uma maior resistência (MORRIS e MORRIS, 2012).

Em relação à extensibilidade, observou-se que, para todas as amostras, este parâmetro diminuiu com o passar do tempo (45, 90 e 135 minutos) e com a incorporação de FSR e FSG, demonstrando que esta adição também alterou esta característica viscoelástica da massa.

Para os parâmetros alveográficos, também relacionados ao comportamento das massas durante o descanso e a fermentação, observou-se que a incorporação de 30% FSG aumentou o valor de P (elasticidade), possivelmente devido à presença das fibras, que dão origem a uma massa mais firme, entretanto, não foi possível realizar a análise com a incorporação de 45% de FSG, já que esse *blend* gerou uma massa mais firme e seca, que acarretaria ao descalibramento do equipamento devido à consistência da massa. A incorporação de FSR não mostrou diferença significativa para os valores de P (Artigo 2: Tabela 2) em relação a 100% FTR. Para o parâmetro de extensibilidade da massa (L), todos os *blends* apresentaram valores menores em relação a 100% FTR, demonstrando que os *blends* com FSR e FSG possuem uma extensibilidade menor. De acordo com Wang et al. (2002), as fibras interagem com as proteínas, facilitam a ruptura da matriz do glúten e prejudicam a extensibilidade e a expansão da massa.

Para as propriedades de pasta avaliadas no Rapid Visco Analyser (RVA), relacionadas principalmente ao comportamento do amido das amostras e que poderiam ter alguma relação com a etapa de forneamento e posterior resfriamento das massas, observou-se que os *blends* com 45% de FSR ou FSG apresentaram uma diminuição da temperatura de pasta em relação a 100% FTR e aos demais *blends*. A maior participação do amido de trigo sarraceno pode justificar este comportamento, já que esse apresenta uma temperatura de gelatinização mais baixa do que a do amido de trigo (ABDEL-ALL E WOOD, 2005). Já para a viscosidade máxima, viscosidade mínima, viscosidade final e *setback*, o *blend* com 45% FSR apresentou os maiores valores (Artigo 2: Tabela 1), devido à sua maior concentração de amido.

Os *blends* incorporados de farinha de trigo sarraceno (FSR ou FSG) apresentaram menores valores de *breakdown* (Artigo 2: Tabela 1), o que indica que o amido do trigo sarraceno apresenta uma maior resistência a agitação mecânica sob aquecimento (DEMIATE et al., 2011).

Para as propriedades termomecânicas avaliadas no MixolabTM, que informam sobre as propriedades de mistura das massas e o seu posterior comportamento durante o aquecimento, observou-se que houve uma diminuição da absorção de água e da consistência máxima (C1) com a incorporação de FSR ou FSG na FTR, bem como, menores valores de C2 (enfraquecimento proteico) (Artigo 2: Tabela 1). Essas diminuições também foram encontradas no farinógrafo. Esses valores se dão principalmente devido à diluição da rede de glúten e à qualidade proteica das farinhas de trigo sarraceno, bem como à presença de fibras na FSG e à alta concentração de amido na FSR, dando origem a uma massa não coesa durante a mistura (ALVAREZ-JUBETE et al., 2010).

Em C3, que mede o torque máximo durante o aquecimento ou a gelatinização do amido, observou-se que as maiores viscosidades de pasta ocorreram nos *blends* com incorporação FSR (Artigo 2: Tabela 1), demonstrando uma maior concentração de amido gelatinizado. Já a menor gelatinização nos *blends* com FSG pode ser explicada devido à quantidade de fibras que diluem o amido total encontrado nos grãos e atrapalham a gelatinização do amido (TORBICA et al., 2010). Esses resultados estão de acordo com os dados encontrados para a viscosidade máxima na análise das propriedades de pasta no RVA.

Na estabilidade durante o aquecimento (C3 – C4), os *blends* com FSG se apresentaram mais estáveis em relação aos com FSR e 100% FTR, bem como com menor tendência à retrogradação do amido (C5 – C4), devido às fibras atrapalharem a reorganização das cadeias de amido (SEDEJ et al., 2011; HADNADEV et al., 2011). Os *blends* com FSR apresentaram a maior tendência à retrogradação, devido à maior concentração de amido na farinha refinada.

Esses resultados também podem ser confirmados pela análise das propriedades de pasta no RVA, onde os *blends* com FSG apresentaram menor *breakdown*, se apresentando mais estáveis, e com menor *setback*. Apesar de a análise das propriedades de pasta no RVA contar com uma quantidade maior de água para a gelatinização do amido, do que a análise no MixolabTM, os resultados obtidos em ambas as análises apresentaram o mesmo comportamento, como também apontado no estudo de Schmiele et al. (2017).

Caracterização química dos pães convencionais e sem glúten

Na caracterização química dos pães convencionais, foram avaliados os teores de rutina e quercetina da massa antes e após a fermentação e dos pães após o forneamento. Determinou-se também a capacidade redutora total, a capacidade antioxidante, o teor de minerais e a digestibilidade do amido dos pães. Já na caracterização química dos pães sem glúten, foram avaliados os teores de rutina e quercetina, a capacidade redutora total, a capacidade antioxidante, a digestibilidade do amido e a digestibilidade das proteínas.

Para os pães convencionais em que foram avaliados os teores de rutina e quercetina na massa antes e após a fermentação, verificou-se que não houve diferença significativa nos teores de rutina encontrados na massa antes e após a fermentação, enquanto que para os teores de quercetina, houve um aumento dos valores encontrados. Segundo Vogrincic et al. (2010), o aumento progressivo do teor de quercetina durante o processamento pode ocorrer durante a produção da massa, através da adição de água e fermento, que alteram o meio propiciando a liberação de quercetina que está ligada a outras moléculas.

Após o forneamento, tanto os teores de rutina, quanto os teores de quercetina das formulações dos pães analisados tiveram aumento de suas quantidades. De acordo com Lee et al. (2015), durante o forneamento pode ocorrer a liberação de rutina ligada ao farelo, bem como, a transformação de rutina em quercetina, já que a rutina é uma molécula formada por uma quercetina ligada a açúcares, e após a quebra de suas ligações, causada pelo forneamento, podem liberar a quercetina livre.

Os pães incorporados de maiores porcentagens de FSR ou FSG foram os que apresentaram maiores teores de rutina e quercetina, sendo o elaborado com 45% FSG o que apresentou os maiores teores destes compostos, como pode ser observado no Artigo 3, Tabela 6.

Para os pães sem glúten, observou-se que quanto maior a incorporação de FSG, maiores foram os teores de rutina e quercetina, bem como, maior foi a capacidade redutora total e a capacidade antioxidante, como demonstrado nos resultados do Artigo 4, Tabela 5.

Comparando os resultados encontrados para os teores de rutina e quercetina do Artigo 4: Tabela 5, com os resultados encontrados no Artigo 1: Tabela 4, pode-se observar que os teores de rutina e quercetina foram maiores nos pães sem glúten elaborados exclusivamente com 100% FSR (F1), com exceção da formulação F6 do Artigo 1, que possui 60% de FSG.

As formulações sem glúten incorporadas de 30 e 45% FSG (F2 e F3, respectivamente) apresentaram, quase que em sua maioria, teores pelo menos duas vezes maiores de rutina e quercetina em comparação com as formulações estudadas no Artigo 1, que foram incorporadas de 30, 45 e 60% FSR e FSG (que utilizaram farinha de trigo refinada como base), demonstrando o potencial das farinhas de trigo sarraceno na elaboração de produtos sem glúten, que quase sempre são pobres em nutrientes.

Como esperado, os pães sem glúten (Artigo 4: Tabela 5) elaborados com trigo sarraceno apresentaram maior capacidade redutora total e maior capacidade antioxidante em relação aos pães com glúten (Artigo 1: Tabela 5) incorporados de FSR ou FSG. Os pães sem glúten incorporados de 30% FSG (F3) apresentaram maior capacidade redutora total e maior capacidade antioxidante do que todos os pães com glúten incorporados de 30, 45 e 60% FSR ou FSG, como encontrado também para os teores de rutina e quercetina quantificados.

Em relação aos teores de minerais analisados, verificou-se que a formulação com glúten incorporada de 45% FSG (Artigo 3: Tabela 5) apresentou maiores teores de Fe, Zn, Mg e Ca, apesar do teor de Ca encontrado não diferir estatisticamente da amostra controle (pão com 100% farinha de trigo). Entretanto, observando a porcentagem de solubilidade e a porcentagem dos minerais dialisados, verificou-se que as maiores solubilidades foram encontradas nos pães incorporados de FSR. Esse fato se justifica devido à presença do farelo nos pães com FSG, que possui um maior teor de fibras e fitatos, compostos capazes de se ligar aos minerais, diminuindo a absorção no organismo (BOHN et al., 2004; PONGRAC et al., 2013).

A incorporação da FSG nas formulações com e sem glúten levou ao aumento significativo da porcentagem de fibra alimentar total dos pães, permitindo alegações de fonte de fibras (pão convencional com 30% FSG e pães sem glúten com 30 e 45% FSG) e rico em fibras (pão convencional com 45% FSG), segundo a Legislação Brasileira.

Observando as progressões das curvas de hidrólise do amido dos pães com glúten incorporados de FSR ou FSG (Artigo 3: Figura 2), nota-se que os pães com a incorporação de 30% FSR apresentou uma hidrólise do amido próxima à do pão controle. Porém, com a incorporação de 45% de FSR a hidrólise do amido foi superior à do pão controle, provavelmente devido à maior concentração de amido na FSR. Já com a incorporação da FSG

houve uma diminuição da porcentagem de hidrólise em comparação com as demais formulações. Esse comportamento pode ser justificado devido à maior quantidade de carboidratos não digeríveis presentes na FSG.

O maior teor de amido total foi encontrado na formulação F3 (55% FTR + 45% FSR), seguida pelas formulações F1 (70% FTR + 30% FSR), controle (100% FTR), F2 (70% FTR + 30% FSG) e F4 (55% FTR + 45% FSG). As porcentagens de amido resistente das formulações são valores considerados muito baixos, mas condizentes com o tipo de produto (pão) (SILJESTRÖM e ASP, 1984).

Para os pães incorporados de FSR, observou-se que a incorporação de 45% FSR (formulação F3) atribuiu aos pães um maior índice de hidrólise, seguida pela incorporação de 30% (formulação F1), que não diferiu estatisticamente da formulação controle. Com a incorporação de FSG nas formulações, menores índices de hidrólise foram encontrados, sendo o mesmo comportamento encontrado para o índice glicêmico dos pães. Os maiores índices glicêmicos foram encontrados nos pães incorporados de FSR (Artigo 3: Tabela 4).

Para os pães sem glúten (Artigo 4: Figura 2), a progressão das curvas demonstra que a porcentagem de hidrólise do amido para todos os tempos de hidrólise do pão sem glúten com 100% FSR, foi superior à do pão branco referência, devido a maior quantidade de amido presente na FSR. Os pães incorporados de 30% FSG apresentaram igual porcentagem de amido hidrolisado em relação ao pão branco referência, enquanto que os pães incorporados de 45% FSG apresentaram menor porcentagem de amido hidrolisado, devido à maior quantidade de fibras presentes.

O maior teor de amido total foi encontrado na formulação F1 (100% FSR), seguida pelas formulações controle (100% FTR), F2 (70% FSR + 30% FSG) e F3 (55% FSR + 45% FSG). Com maiores incorporações de FSG, os teores encontrados diminuíram. A maior porcentagem de amido resistente (0,21%) foi encontrada na formulação F1, entretanto, todos os valores são considerados baixos (Artigo 4: Tabela 7).

De acordo com Cronin e Shanahan (1997), a doença celíaca está associada a uma alta incidência de diabetes, sendo muito importante o desenvolvimento de alimentos com menores índices glicêmicos para o controle da dieta. Sendo assim, os pães incorporados de FSG podem ser promissores por apresentarem um menor índice glicêmico (IG), aumentando a saciedade e diminuindo a possibilidade de um pico de insulina no sangue após o seu consumo, devido à menor porcentagem de amido rapidamente digerível.

Quanto à digestibilidade das proteínas dos pães sem glúten (Artigo 4: Tabela 6), observou-se que os pães elaborados com FSG apresentaram um maior teor proteico, no

entanto, a digestibilidade das proteínas dos pães elaborados exclusivamente com FSR foi maior do que a dos incorporados de FSG. A digestibilidade das proteínas pode ser afetada por fatores exógenos como inibidores de proteases, polifenóis e taninos, justificando a diminuição da digestibilidade dos pães com incorporação de FSG, já que essa possui partes mais externas do grão, onde se concentram fitatos e polifenóis (DUODU et al., 2003; VOJTIŠKOVA e KRAČMAR, 2013).

Do ponto de vista nutricional, as formulações incorporadas de 30% FSG tanto com glúten, quanto sem glúten, podem ser promissoras, principalmente quanto ao conteúdo de rutina e quercetina, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, sem prejudicar a bioacessibilidade dos minerais e a digestibilidade das proteínas. Essas formulações apresentaram também mais de 50% do amido total lentamente digerível (30 a 120 min), contribuindo para melhor saciedade dos consumidores.

Caracterização tecnológica dos pães com e sem glúten

A incorporação de diferentes porcentagens de FSR ou FSG (30, 45 e 60% para ambas), mostrou que a utilização de 60% de FSR ou FSG foi inviável para a produção de pães com qualidade tecnológica aceitável, como pode ser observado nos resultados da Tabela 3, Artigo 1. Sendo assim, realizou-se a incorporação de até 45% de FSR ou FSG em pães de forma convencionais (com glúten) e formularam-se pães sem glúten à base de 100% FSR com a incorporação de 30 e 45% de FSG para enriquecimento nutricional.

Para os pães com glúten (Artigo 3), observou-se que com 45% de incorporação de FSR ou FSG, menores volumes específicos foram encontrados, sendo que a FSG apresentou um efeito maior sobre esse parâmetro (Artigo 3: Tabela 1). Nos pães sem glúten (Artigo 4: Tabela 4), os pães elaborados exclusivamente com FSR foram os que apresentaram maior volume específico, sendo que quanto maior foi a incorporação de FSG, menor foi o volume específico encontrado. O mesmo comportamento encontrado nas formulações com e sem glúten demonstra a influência das fibras presentes na FSG sobre a massa e os pães.

Para os parâmetros de cor, tanto nas formulações com glúten (Artigo 3: Tabela 1), quanto nas formulações sem glúten (Artigo 4: Tabela 4) que foram incorporadas de maiores porcentagens de FSG apresentaram menor luminosidade (L^*) e maior tendência à coordenada a^* , devido à presença de constituintes do farelo como fibras e compostos fenólicos, atribuindo coloração mais escura aos pães (COSTANTINI et al., 2014).

Durante a avaliação dos pães na estocagem, houve uma diminuição da umidade do miolo e um aumento da umidade da crosta tanto nos pães com glúten (Artigo 3: Tabela 2),

quanto nos pães sem glúten (Artigo 4: Tabela 3) para todas as formulações avaliadas. De acordo com Cauvain e Young (2009), a umidade migra do miolo para a crosta durante a estocagem, o que justifica o comportamento encontrado para os pães com e sem glúten. O efeito progressivo de migração da umidade também foi observado nos resultados encontrados para a atividade de água (A_w), tanto nos pães com glúten, quanto nos pães sem glúten. Entretanto, a A_w encontrada nos pães sem glúten foi maior, se situando em 0,96 para a crosta e 0,97 para o miolo, enquanto que nos pães com glúten se situou de 0,90 a 0,92 para a crosta e 0,93 a 0,94 para o miolo, sendo justificada pela maior adição de água nas formulações sem glúten.

Para os resultados de firmeza encontrados, observou-se que tanto nos pães com glúten (Artigo 3: Tabela 3), quanto nos pães sem glúten (Artigo 4: Tabela 4), houve o aumento da firmeza com o passar dos dias de estocagem.

Nas formulações com glúten incorporadas de FSR ou FSG observou-se que os pães com a incorporação de 45% de FSG obtiveram menores valores de firmeza do que os pães com a incorporação de 45% FSR, o que torna essa formulação promissora, devido à maior contribuição nutricional da FSG. Segundo Schmiele et al. (2012), além das fibras diluírem as proteínas formadoras da rede de glúten, elas também atrapalham a retrogradação do amido durante a estocagem, justificando o comportamento encontrado na formulação incorporada de 45% FSG.

Nas formulações sem glúten, a menor firmeza foi encontrada nos pães elaborados com 100% FSR, seguidos dos incorporados de 30% FSG e 45% FSG. Entretanto, as formulações incorporadas de 30 e 45% FSG não diferiram entre si para a firmeza.

Do ponto de vista tecnológico, a formulação com 30% FSR foi a que apresentou menor interferência sobre os parâmetros avaliados, entretanto, a formulação com 30% FSG não apresentou diferença significativa para alguns parâmetros como umidade, atividade de água e firmeza em comparação com a formulação com 30% FSR, sendo tão promissora quanto. Já dentre as formulações sem glúten, os melhores resultados tecnológicos foram encontrados para os pães elaborados com 100% FSR, como era de se esperar. Mas, devido à melhora nutricional que ocorre com a incorporação de FSG, pode-se pensar em estratégias para a otimização das formulações que utilizam esta farinha.

Análise sensorial

Análise sensorial dos pães com glúten incorporados de FSR ou FSG (Artigo 3: Tabela 7) mostrou que, dentre as formulações testadas sensorialmente quanto à aceitação dos

atributos aparência do miolo, cor do miolo, aroma, sabor, textura e impressão global, a formulação F1 com incorporação de 30% de FSR e F2 com 30% FSG obtiveram 70% de aceitação sensorial, com média de notas acima de 6,3, sendo também essas formulações as que apresentaram maior índice de provavelmente compraria (44 e 41%, respectivamente), após o controle (48%) na intenção de compra.

Torbica et al. (2010) estudaram a aceitação de pães elaborados com farinha de trigo sarraceno e descreveram que a farinha de trigo sarraceno contribui com o aroma dos pães, sendo a farinha refinada a preferida sensorialmente.

Dentre os pães sem glúten elaborados com FSR e com a incorporação de 30 e 45% de FSG (Artigo 4: Tabela 8), a formulação que obteve as melhores notas para todos os atributos avaliados (aparência do miolo, cor do miolo, aroma, sabor, textura e impressão global) foi a formulação F1 com 100% de FSR, seguida da F2 com 30% de incorporação de FSG e F3 com 45% de incorporação de FSG. Entretanto, nenhuma das formulações foi aceita sensorialmente, pois nenhuma obteve 70% de aprovação. A obtenção de notas baixas pode ser devido à participação de provadores que podem consumir produtos com glúten, o que involuntariamente faz com que haja uma comparação entre os pães com e sem glúten. Sendo assim, uma análise sensorial realizada por provadores que consumam, em seu dia-a-dia, produto sem glúten seria fundamental para uma real avaliação das amostras.

Referências

1. ABDEL-AAL, E.; WOOD, P. J. Specialty grains for food and feed. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, MN, 2005.
2. ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. **Trends Food Sci**, v. 21, p. 106-113, 2010.
3. BOHN, T.; DAVIDSSON, L.; WALCZYK, T.; HURRELL, R. Phytic acid added to white-wheat bread inhibits fractional apparent magnesium absorption in humans. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 79, p. 418-423, 2004.
4. BONAFACCIA, G.; MAROCCHINI, M.; KREFT, I. Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. **Food Chemistry**, v. 80, p. 9-15, 2003.
5. CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S.; **Tecnologia de panificação**, 2º Ed., Manole Barueri, SP. 2009.

6. CHLOPICKA, J., PASKO, P., GORINSTEIN, S., JEDRYAS, A., ZAGRODZKI, P. Total phenolic and total flavonoid content, antioxidant activity and sensory evaluation of pseudocereal breads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 548-555, 2012.
7. CHOI, S.; MA, C. Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. **Food Research International**, v.39, p.974-981, 2006.
8. CHOY, A. L.; MORRISON, P. D.; HUGHES, J. G.; MARRIOTT, P. J.; SMALL, D. M. Quality and antioxidant properties of instant noodles enhanced with common buckwheat flour. **Journal of Cereal Science**, v. 57, p. 281-287, 2013.
9. COSTANTINI, L.; LUKŠIĆ, L.; MOLINARI, R.; KREFT, I.; BONAFACCIA, G.; MANZI, L.; MERENDINO, N. Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. **Food Chemistry**. v. 165, p. 232-240, 2014.
10. CRONIN, C.; SHANAHAN, F. Insulin dependent diabetes mellitus and celiac disease. **Lancet**, v. 349, p. 1096-1097, 1997.
11. DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 388-97, 2011.
12. DUODU, K. G.; TAYLOR, J. R. N.; BELTON, P. S.; HAMAKER, B. R. Factors affecting sorghum protein digestibility. **Journal of Cereal Science**, v.38, p.117-131. 2003.
13. FABJAN, N.; RODE, J.;KOSŸIR, I. J.;WANG, Z.;ZHANG, Z.;KREFT, I. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 6452-6455, 2003.
14. GIMÉNEZ-BASTIDA, J. A.; PISKUŁA, M.K.; ZIELIŃSKI, H. Recent advances in processing and development of buckwheat derived bakery and non-bakery products – a review. **Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences**, v. 65, p. 9-20, 2015.
15. HADNAĐEV, T. D.; TORBICA, A; HADNAĐEV, M. Rheological properties of wheat flour substitutes/alternative crops assessed by Mixolab. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 328-334, 2011.
16. HOLASOVÁ, A. M.; FIEDLEROVA, V.; SMRCINOVA, H.; ORSAK, M.; LACHMAN, J.; VAVREINOVA, S. Buckwheat: the source of antioxidant activity in functional foods. **Food Research International**, v. 35, p. 207-211, 2002.

17. HUNG, P. V.; MORITA, N. Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities. **Food Chemistry**, v. 109, p. 325-331, 2008.
18. IKEDA, K., ASAMI, Y. Mechanical characteristics of buckwheat noodles. **Fagopyrum**, v. 17, p. 67-72, 2000.
19. INGLETT, G. E.; XU, J.; STEVENSON, D. G.; CHEN, D. Rheological and pasting properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flours with and without jet-cooking. **Cereal Chemistry**, v. 86, p. 1-6, 2009.
20. KREFT, I.; NINA FABJANI, N.; GERM, M. Rutin in buckwheat - Protection of plants and its importance for the production of functional food. **Fagopyrum**, v. 20, p. 7-11, 2003.
21. LEE, L. S.; CHOI, E.; KIM, C. H.; SUNG, J.; KIM, Y. B.; SEO, D.; CHOI, H. W.; CHOI, Y.; KUM, J.; PARK, J. D. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. **Journal of Cereal Science**, v. 68, p. 181-186, 2015.
22. LI, F. H.; YA, Y.; YANG, X. L.; TAO, S. Y.; Ming, J. Phenolic profiles and antioxidant activity of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench and *Fagopyrum tartaricum* L.Gaerth) hulls, brans and flours. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, p. 1684-1693, 2013.
23. LI, P. H.; LU, W. C.; HSIEH, C. H. W.; LI, T. C.; HUANG, D. W. Rheological properties of dough and quality of salted noodles supplemented with djulis (*Chenopodium formosanum* Koidz.) flour. **Journal of Agricultural Science**, v.7, p. 84-92, 2015.
24. LIN, L.; LUI, H. M.; YU, Y.; LIN, S.; MAU, J. L. Quality and antioxidant property of buckwheat enhanced wheat bread. **Food Chemistry**, v. 112, p. 987-991, 2009.
25. MORRIS, C.; MORRIS, G. A. The effect of inulin and fructo-oligosaccharide supplementation on the textural, rheological and sensory properties of bread and their role in weight management: A review. **Food Chemistry**, v. 133, p. 237-248, 2012.
26. PONGRAC, P.; MIKUS, K. V.; JEROMEL, L.; VAVPETIC, P.; PELICON, P.; KAULICH, B.; GIANONCELLI, A.; EICHERT, D.; REGVAR, M.; KREFT, I. Spatially resolved distributions of the mineral elements in the grain of tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*). **Food Research International**, v. 54, p. 125-131, 2013.

27. ROSELL, C. M.; MARCO, C. **Rice: Gluten-free cereal products and beverages**. Oxford, UK: Elsevier, p. 81-100, 2008.
28. ROSS J. A., KASUM C. M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. **Annual Review of Nutrition**, v. 22, p. 19-34, 2002.
29. SABANIS, D.; LEBESI, D.; TZIA, C. Effect of dietary fibre enrichment on selected properties of gluten-free bread. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1380-1389, 2009.
30. SCHMIELE, M.; FELISBERTO, M. H. F.; CLERICI, M. T. P. S.; CHANG, Y. K. Mixolab™ for rheological evaluation of wheat flour partially replaced by soy protein hydrolysate and fructooligosaccharides for bread production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 259-269, 2017.
31. SCHMIELE, M.; JAEKEL, L. Z.; PATRICIO, S. M. C.; STEEL, C. J.; CHANG, Y. K. Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 2141-2150, 2012.
32. SEDEJ, I.; SAKAC, M.; MANDIC, A.; MISAN, A.; TUMBAS, V.; CANADANOVIC-BRUNET, J. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activities. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 954-959, 2012.
33. SEDEJ, I.; SAKAC, M.; MANDIC, A.; MISAN, A.; TUMBAS, V.; HADNAĐEV, M. Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. **Journal Cereal Science**, v. 54, p. 347-53, 2011.
34. SEHN, G. A. R. Desenvolvimento de padrões reológicos para farinhas de trigo e estudo do envelhecimento de pães de forma integrais. 2015. 148f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), departamento de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
35. SILJESTRÖM, M.; ASP, N. G. Resistant starch formation during baking effect of baking time and temperature and variations in the recipe. **European Food Research and Technology**, v. 181, p. 4-8, 1984.
36. SZAWARA-NOWAK, D.; BACZEK, N.; ZIELIŃSK, H. Antioxidant capacity and bioaccessibility of buckwheat-enhanced wheat bread phenolics. **Journal Food Science Technoly**, v. 53, p. 621-630, 2016.

37. TORBICA, A., HADNACEV, M., DAPCEVI, T. Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 626-632, 2010.
38. TORBICA, A.; DRASKOVIC, M.; TOMIC, J.; DODIG, D.; BOSKOVIC, J.; ZECEVI, V. Utilization of Mixolab for assessment of durum wheat quality dependent on climatic factors. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 344-350, 2016.
39. TORBICA, A.; HADNAĐEV, M.; HADNAĐEV, T. D. Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. **Food Research International**, v. 48, p. 277-283, 2012.
40. VERARDO V.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A.; MARCONI, E.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; CABONI, M. F. Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC/eESI-TOF-MS). **Journal of Cereal Science**, v. 52, p. 170-176, 2010.
41. VOGRINCIC, M.; TIMORACKA, M.; MELICHACOVA, S.; VOLLMANNOVA, A.; KREFT, I. Degradation of Rutin and Polyphenols during the Preparation of Tartary Buckwheat Bread. **Food Chemistry**, v. 58, p. 4883-4887, 2010.
42. VOJTIŠKOVA, P.; KRAČMAR, S. Crude protein, fibre and phytic acid in vitro digestibility of selected legume and buckwheat samples. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 61, p. 227-232, 2013.
43. W.P. ARMSTRONG (2001). Buckwheat Family (Polygonaceae). Disponível em: <<http://waynesword.palomar.edu/fruitid4.htm>>. Acesso em: 01 Ago. 2017.
44. WANG, J.; ROSELL, C.M.; BARBER, C.B. Effect of the addition of different fibres on wheat dough performance and bread quality. **Food Chemistry**, v. 79, p. 221-226, 2002.
45. WATANABE, M. Catechins as antioxidants from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 839-845, 1998.
46. WIJNGAARD, H.; RENZETTI, S.; ARENDT, E. K. Microstructure of buckwheat and barley during malting observed by confocal scanning laser microscopy and scanning electron microscopy. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 113, p. 34-41, 2007.

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados deste trabalho demonstram que as farinhas de trigo sarraceno refinada (FSR) e de grão inteiro (FSG) apresentam potencial para uso na panificação, sendo possível a elaboração de pães incorporados de até 30% de FSR ou FSG, sem grandes prejuízos para a qualidade tecnológica dos pães (volume específico e alveolagem), apresentando incrementos da capacidade redutora total e da capacidade antioxidante, que podem estar associadas principalmente aos teores de rutina e quercetina, compostos cada vez mais evidenciados em diversos estudos científicos pela possibilidade de redução do risco de doenças neurodegenerativas e cardiovasculares.

Apesar da incorporação de FSR e FSG na massa alterar as características reológicas, principalmente pela diluição da rede de glúten e interferência do amido presente em maior concentração na FSR e das fibras presentes na FSG, foi possível prever que a incorporação de até 45% FSR e 30% FSG seriam promissoras para a elaboração de pães, se fazendo necessário um *bakingtest* dos *blends* testados.

As formulações de pães convencionais com incorporação de até 30% de farinha de trigo sarraceno refinada (FSR) ou farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (FSG) foram as que apresentaram menores interferências na qualidade tecnológica dos pães formulados (volume específico, umidade da crosta e do miolo, atividade de água e firmeza durante 13 dias de estocagem); porém, a incorporação de 30% de FSG apresentou maior benefício nutricional em relação à FSR, devido aos maiores conteúdos de rutina e quercetina, maior teor de minerais com boa estimativa de bioacessibilidade, além de aceitação sensorial em relação ao aroma, sabor, textura e impressão global. Não foi observada a perda dos teores de rutina e quercetina durante o processamento dos pães, o que possibilita a aplicação da farinha de trigo sarraceno no desenvolvimento de um produto de amplo consumo pela população, sendo uma forma viável de aproveitamento dos nutrientes e compostos bioativos provenientes do grão.

Os pães sem glúten formulados com 100% FSR apresentaram bom volume específico, menor firmeza durante a estocagem, maior digestibilidade das proteínas e uma melhor aceitação sensorial. Entretanto, a incorporação de 30 e 45% de FSG atribuiu aos pães uma capacidade redutora quatro vezes maior e uma capacidade antioxidante aproximadamente duas vezes maior que o pão com 100% FSR, além de uma maior concentração de rutina e quercetina. A partir dos resultados encontrados, concluiu-se que a farinha de trigo sarraceno é promissora na produção de pães sem glúten, levando-se em consideração principalmente os

benefícios nutricionais que esse pseudocereal pode trazer, já que os produtos sem glúten, em sua grande maioria, são considerados pobres nutricionalmente.

Acreditamos que este trabalho contribui de uma forma bastante abrangente para a aplicação de farinhas de trigo sarraceno, pseudocereal com inúmeros benefícios nutricionais e funcionais relatados. Foi possível verificar a influência das farinhas refinada e de grão inteiro na reologia das massas e na qualidade tecnológica e sensorial de pães convencionais e sem glúten. Além disto, foi possível avaliar a qualidade nutricional e funcional das farinhas e dos pães, através de diversos parâmetros, como teores de rutina e quercetina, teor de minerais, teor de fibra alimentar, digestibilidade do amido e de proteínas, demonstrando a importância da incorporação das camadas mais externas do grão.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- AACCI - American Association of Cereal Chemists International Approved methods of the AACC. 11th edition, St. Paul. 2010.
- ABDEL-AAL, E.; WOOD, P. J. Specialty grains for food and feed. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, MN, 2005.
- AGUILAR, N., ALBANELL, E., MINARRO, B., CAPELLAS, M., Chickpea and tiger nut flours as alternatives to emulsifier and shortening in gluten-free bread. **LWT - Food Science and Technology**. v. 62, p. 225-232, 2015.
- AKESON, W. R., STAHMANN, S. A pepsin pancreatin digest index of protein quality evaluation. **The Journal of Nutrition**, v. 83, p. 257-261, 1964.
- ALENCAR, N.M.M., STEEL, C.J., ALVIM, I.D., MORAIS, E.C. DE, BOLINI, H.M.A. Addition of quinoa and amaranth flour in gluten-free breads: Temporal profile and instrumental analysis. **LWT - Food Science and Technology**. v. 62, p. 1011-1018, 2015.
- ALMEIDA, E. L., CHANG, Y. K., STEEL, C. J. Effect of adding different dietary fiber sources on farinographic parameters of wheat flour. **Cereal Chemistry**, v. 87, p. 566-573, 2010.
- ALMEIDA, O. P. de. **Pão de forma sem glúten a base de farinha de arroz**. 261f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- ALVARENGA, N. B., LIDON, F. C., BELGA, E., MOTRENA, P., GUERREIRO, S., CARVALHO, M. J., CANADA, J. Characterization of gluten-free bread prepared from maize, rice and tapioca flours using the hydrocolloid seaweed agar-agar. **Science and Technology**. v. 3, p. 64-68, 2011.
- ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. **Trends Food Science**, v. 21, p. 106-113, 2010.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 10.ed. Gaithersburg, Maryland, 1997.
- ARENDT, E.K., O'BRIEN, C.M., SCHOBER, T., GORMLEY, T.R., GALLAGHER, E. Development of gluten-free cereal products. **Farm and Food**. v. 12, p. 21-27. 2002.
- AYUB, M., WAHAB, S., DURRANI, Y. Effect of water activity (Aw) moisture content and total microbial count on the overall quality of bread. **Intenational Journal Agriculture and Biology**, v. 5, p. 274-278, 2003.

- BALLABIO, C., UBERTI, F., LORENZO, C. D. I., BRANDOLINI, A., PENAS, E., RESTANI, P. Biochemical and immunochemical characterization of different varieties of amaranth (*Amaranthus l. ssp.*) as a safe ingredient for gluten-free products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 12969-12974, 2011.
- BEHLING, E. B., SENDÃO, M. C., FRANCESCATO, H. D. C., ANTUNES, L. M. G., BIANCHI, L. P. Flavonoide quercetina: aspectos gerais e ações biológicas, **Alimentos e Nutrição**, v. 15, p. 285-292, 2004.
- BENNION, E.B. AND BAMFORD, G.S.T. The technology of cake making. 6th ed., Chapman & Hall, London. 1997.
- BERTI, C., RISO, P., MONTI, L. D., PORRINI, M. In vitro starch digestibility and in vivo glucose response of gluten-free foods and their gluten counterparts. **European Journal of Nutrition**. v. 43, p. 198-204, 2004.
- BILGIÇLI, N. Some chemical and sensory properties of gluten-free noodle prepared with different legume, pseudocereal and cereal flour blends. **Journal of Food and Nutrition Research**. v. 52, p. 251-255, 2013.
- BLANCO, C.A., RONDA, F., PÉREZ, B., PANDO, V. Improving gluten-free bread quality by enrichment with acidic food additives. **Food Chemistry**. v. 127, p. 1204-1209, 2011
- BLANDINO, M., MARINACCIO, F., INGEGNO, B. F., PANSA, M. G., VACCINO, P., TAVELLA, L., REYNERI, A. Evaluation of common and durum wheat rheological quality through Mixolab® analysis after field damage by cereal bugs. **Field Crops Research**, v. 179, p. 95-102, 2015.
- BOHN, T.; DAVIDSSON, L.; WALCZYK, T.; HURRELL, R. Phytic acid added to white-wheat bread inhibits fractional apparent magnesium absorption in humans. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 79, p. 418-423, 2004.
- BONAFACCIA, G.; MAROCCHINI, M.; KREFT, I. Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. **Food Chemistry**, v. 80, p. 9-15, 2003.
- BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº344 de 13 de dezembro de 2002. Regulamento Técnico para a Fortificação das Farinhas de Trigo e das Farinhas de Milho com Ferro e Ácido Fólico. Brasília, DF.
- BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº54 de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. Brasília, DF.

- BRENNAN, M. A.; MENARD, C.; ROUDAUT, G.; BRENNAN, C. S. Amaranth, millet and buckwheat flours affect the physical properties of extruded breakfast cereals and modulates their potential glycaemic impact. **Starch-Stärke** v. 64, p. 392-398, 2012.
- BUKSA, K., NOWOTNA, A., ZIOBRO, R. Application of cross-linked and hydrolyzed arabinoxylans in baking of model rye bread. **Food Chemistry**. v. 192, p. 991-996, 2015.
- CÁMARA, F., AMARO, M. A., BARBERÁ, R., CLEMENTE, G. Bioaccessibility of minerals in school meals: Comparison between dialysis and solubility methods. **Food Chemistry**, v. 92, p. 481-489, 2005.
- CAPRILES, V. D., ARÊAS, J. A. G. Effects of prebiotic inulin-type fructans on structure, quality, sensory acceptance and glycemic response of gluten-free breads. **Food Function**. v. 4, p. 104-110, 2013.
- CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Tecnologia de panificação**, 2º Ed., Manole Barueri, SP. 2009.
- CHEN, J., DENG, Z., WU, P., TIAN, J., XIE, Q. Effect of gluten on pasting properties of wheat starch. **Agricultural Sciences in China**, v. 9, p. 1836-1844, 2010.
- CHEVALLIER, S., COLONNA, P., DELLA VALLE, G., LOURDIN, D. Contribution of major ingredients during baking of biscuit dough systems. **Journal of Cereal Science**. v. 31, p. 241-252, 2000.
- CHLOPICKA, J., PASKO, P., GORINSTEIN, S., JEDRYAS, A., ZAGRODZKI, P. Total phenolic and total flavonoid content, antioxidant activity and sensory evaluation of pseudocereal breads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 548-555, 2012.
- CHOI, S.; MA, C. Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. **Food Research International**, v.39, p.974-981, 2006.
- CHOY, A. L.; MORRISON, P. D.; HUGHES, J. G.; MARRIOTT, P. J.; SMALL, D. M. Quality and antioxidant properties of instant noodles enhanced with common buckwheat flour. **Journal of Cereal Science**, v. 57, p. 281-287, 2013.
- CONFORTI, F. D. Cake manufacture, In: Hui, Y.H., (Ed.), *Bakery products: science and technology*. Blackwell Publishing, Oxford, pp 393- 410, 2006.
- CORNEJO, F., ROSELL, C. M. Physicochemical properties of long rice grain varieties in relation to gluten free bread quality. **LWT - Food Science and Technology**. v. 62, p. 1203-1210. 2015.
- COSTANTINI, L.; LUKŠIĆ, L.; MOLINARI, R.; KREFT, I.; BONAFACCIA, G.; MANZI, L.; MERENDINO, N. Development of gluten-free bread

using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. **Food Chemistry**. v. 165, p. 232-240, 2014.

CRESPIY, V., MORAND, C., MANACH, C., BESSON, C., DEMIGNE, C., REMESY C. Part of quercetin absorbed in the small intestine is conjugated and further secreted in the intestinal lumen. **American Journal of Physiology**, v. 277, p. 120-126, 1999.

CROCKETT, R., I. E, P., VODOVOTZ, Y. Effects of soy protein isolate and egg white solids on the physicochemical properties of gluten-free bread. **Food Chemistry**. v. 129, p. 84-91, 2011.

CRONIN, C.; SHANAHAN, F. Insulin dependent diabetes mellitus and celiac disease. **Lancet**, v. 349, p. 1096-1097, 1997.

D'AMICO, S., MÄSCHLE, J., JEKLE, M., TÖMÖSKÖZI, S., LANGÓ, B., SCHOENLECHNER, R. Effect of high temperature drying on gluten-free pasta properties, **LWT - Food Science and Technology**. v. 63, p. 391-399. 2015.

DÁVALOS, A., MIGUEL, M., BARTOLOMÉ, B., LOPEZ-FANDIÑO, R. Antioxidant activity of peptides derived from egg white proteins by enzymatic hydrolysis. **Journal of Food Protection**, v. 67, p. 1939-1944, 2004.

DE LA HERA, E., ROSELL, C. M., GOMEZ, M. Effect of water content and flour particle size on gluten-free bread quality and digestibility. **Food Chemistry**. v. 151, p. 526-531, 2014.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 388-97, 2011.

DEMIRKESEN, I., KELKAR, S., CAMPANELLA, O.H., SUMNU, G., SAHIN, S., MARTIN OKOS, M. Characterization of structure of gluten-free breads by using X-ray microtomography. **Food Hydrocolloids**. v. 36, p. 37-44, 2014.

DEMIRKESEN, I., MERT, B., SUMNU, G., SAHIN S. Rheological properties of gluten-free bread formulations. **Journal Food Engineering**. v. 96, p. 295-303, 2010a.

DEMIRKESEN, I., MERT, B., SUMNU, G., SAHIN, S. Utilization of chestnut flour in gluten-free bread formulations. **Journal of Food Engineering**. v. 101, p. 329-336, 2010b.

DUODU, K. G.; TAYLOR, J. R. N.; BELTON, P. S.; HAMAKER, B. R. Factors affecting sorghum protein digestibility. **Journal of Cereal Science**, v.38, p.117-131, 2003.

ELGETI, D., NORDLOHNE, S. D., FÖSTE, M., BESL, M., LINDEN, M. H., VOLKER HEINZ, V., JEKLE, M., BECKER, T. Volume and texture improvement of gluten-free bread using quinoa white flour. **Journal of Cereal Science**. v. 59, p. 41-47, 2014.

- FABJAN, N.; RODE, J.; KOSYR, I. J.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; KREFT, I. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 6452-6455, 2003.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <URL:faostat3.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- FEIGHERY, C. Fortnightly review: Celiac disease. **British Medical Journal**, v. 319, p. 236-239, 1999.
- FERREIRA, S. M. R., MELLO, A. P., DOS ANJOS, M. C. R., KRÜGER, C. C. H., AZOUBEL, M. P., ALVES, M. A. O. Utilization of sorghum, rice, corn flours with potato starch for the preparation of gluten-free pasta. **Food Chemistry**. v. 191, p. 147-151, 2016.
- FESSAS, D., SIGNORELLI, M., PAGANI, A., MARIOTTI, M., IAMETTI, S., SCHIRALDI, A. Guidelines for buckwheat enriched bread: thermal analysis approach. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 9-16, 2008.
- FIORDA, F. A., SOARES JR., M. S., DA SILVA, F. A., MARIA V. E. GROSMANN, M. V. E., SOUTO, L. R. F. Microstructure, texture and colour of gluten-free pasta made with amaranth flour, cassava starch and cassava bagasse. **LWT - Food Science and Technology**. v. 54, p. 132-138, 2013.
- FURLÁN, L. T. R., PADILLA, A. P., CAMPDERRÓS, M. E. Improvement of gluten-free bread properties by the incorporation of bovine plasma proteins and different saccharides into the matrix. **Food Chemistry**. v. 170, p. 257-264, 2015.
- GALLAGHER, E., GORMLEY, T. R., ARENDT, E. K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science & Technology**. v.15, p. 143-152, 2004.
- GALLUS, H. P. C., JENNINGS, A. C. Phenolic compounds in wheat flour and dough. **Australian Journal of biological Sciences**. v. 24, p. 747-53, 1971.
- GAO, J.; KREFT, I.; CHAO, G.; WANG, Y.; LIU, X.; WANG, L.; WANG, P.; GAO, X.; FENG, B. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch. **Food Chemistry**. v. 190, p. 552-558, 2016.
- GIMÉNEZ-BASTIDA, J. A.; PISKUŁA, M.K.; ZIELIŃSKI, H. Recent advances in processing and development of buckwheat derived bakery and non-bakery products – a review. **Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences**, v. 65, p. 9-20, 2015.

- GLICKSMAN, M. **Gelling hydrocolloids in food product applications**, In: BLANSHARD, J.M.V., MITCHELL, J.R. (Eds.), Polysaccharides in foods. Butterworth, London, pp. 185-204, 1979.
- GOHARA, A. K., SOUZA, A. H. P., ROTTA, E. M., STROHER, G. L., GOMES, S. T. M., VISENTAINER, J. V., SOUZA, N. E., MATSUSHITA, M. Application of multivariate analysis to assess the incorporation of omega-3 fatty acid in gluten-free cakes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 27, p. 62-69. 2016.
- GOMES, L. O. F., SANTIAGO, R. A. C., CARVALHO, A. V., CARVALHO, R. N., OLIVEIRA, I. G., BASSINELLO, P. Z. Application of extruded broken bean flour for formulation of gluten-free cake blends. **Food Science and Technology**. v. 35, p. 307-313, 2015.
- GOMEZ, M., DEL REAL, S., ROSELL, C. M., RONDA, F., BLANCO, C. A., CABALLERO, P. A. Functionality of different emulsifiers on the performance of breadmaking and wheat bread quality. **European Food Research and Technology**. v. 219, p. 145-150, 2004.
- GOÑI, I., GARCIA-AIONS, A., SAURA-CALIXTO, F. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. **Nutrition Research**, v. 17, p. 427-437, 1997.
- GUJRAL, H. S., GUARDIOLA, I., CARBONELL, J. V., ROSELL, C. M., Effect of cyclodextrinase on dough rheology and bread quality from rice flour. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 51, p. 3814-3818, 2003.
- GUJRAL, S. G., ROSELL, C. M., Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. **Food Research International**. v. 37, p. 75-81, 2004.
- GULARTE, M. A., ROSELL, C. M. Physicochemical properties and enzymatic hydrolysis of different starches in the presence of hydrocolloids. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 237-244, 2011.
- GULARTE, M. A., DE LA HERA, E., GÓMEZ, M., ROSELL, C. M. Effect of different fibers on batter and gluten-free layer cake properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 48, p. 209-214, 2012.
- HADNAĐEV, T. D.; TORBICA, A; HADNAĐEV, M. Rheological properties of wheat flour substitutes/alternative crops assessed by Mixolab. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 328-334, 2011.
- HAGER, A. S., ARENDT, E. K. Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb

- grain characteristics of gluten-free breads based on rice, maize, teff and buckwheat. **Food Hydrocolloids**. v. 32, p. 195-203, 2013.
- HAN, H. M., CHO, J. H., KANG, H. W., KOH, B. K. Rice varieties in relation to rice bread quality. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 92, p. 1462-1467, 2012.
- HARBORNE, J. B., WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phyto chemistry**. v. 55, p. 481-504, 2000.
- HIROSE, Y., FUJITA, T., ISHII, T., UENO, N. Antioxidative properties and flavonoid composition of Chenopodium quinoa seeds cultivated in Japan. **Food Chemistry**, v. 119, p. 1300-1306, 2010.
- HOLASOVÁ, A. M.; FIEDLEROVA, V.; SMRCINOVA, H.; ORSAK, M.; LACHMAN, J.; VAVREINOVA, S. Buckwheat: the source of antioxidant activity in functional foods. **Food Research International**, v. 35, p. 207-211, 2002.
- HOLTMEIER W., CASPARY W. F. Celiac disease. *OJRD- Orphanet Journal of Rare Diseases*, v. 1, p. 1-8, 2006.
- HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Technology**, 2th edition, St. Paul, Minnesota, USA, pp.280, 1998.
- HOUBEN, A.; HOCHSTOTTER, A.; BECKER, T. Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. **European Food Research Technology**. v. 235, p. 195-208, 2012.
- HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; RODRIGUES, M. I. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. v. 66, p. 142-151, 2007.
- HUMMEL, C. H. Macaroni products: manufacture, processing and packing. Food Trade Press, London., 1966.
- HUNG, P. V.; MORITA, N. Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities. **Food Chemistry**, v. 109, p. 325-331, 2008.
- ICC - International Association of Cereals Science and Technology (1996). Standard n° 162 - Rapid pasting method using the Newport Rapid ViscoAnalyser.
- IKEDA, K., ASAMI, Y. Mechanical characteristics of buckwheat noodles. **Fagopyrum**, v. 17, p. 67-72, 2000.

- INGLETT, G. E.; CHEN, D.; BERHOW. M.; LEE, S. Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions. **Food Chemistry**. v. 125, p. 923-929, 2011.
- INGLETT, G. E.; XU, J.; STEVENSON, D. G.; CHEN, D. Rheological and pasting properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flours with and without jet-cooking. **Cereal Chemistry**, v. 86, p. 1-6, 2009.
- JENKINS, D. J A., WOLEVER, T. M. S., TAYLOR, R. H., FIELDEN, H., BALDWIN, J. M., BOWLING, A., NEWMAN, H. C., JENKINS, A., GOFF, D. V. Glycemic index of foods: a physiological basis for carbohydrate exchange. **The American Journal of Clinical Nutrition**. v. 34, p. 362-366, 1981.
- JONES, P. J., JEW, S. Functional food development: concept to reality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 387-390, 2007.
- KANG, T. Y., SOHN, K. S., YOON, M., LEE, J., KO, S. Effect of the shape of rice starch granules on flour characteristics and gluten-free bread quality. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 1743-1749, 2015.
- KAUR, M., SANDHU, K.S., ARORA, A., SHARMA, A. Gluten free biscuits prepared from buckwheat flour by incorporation of various gums: Physicochemical and sensory properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 62, p. 628-632, 2015.
- KEENTOK, M., NEWBERRY, M. P., GRAS, P., BEKES, F., TANNER, R. I. The rheology of bread dough made from four comercial flours. **Rheologica Acta**, v. 41, p. 173-179, 2002.
- kill, r.c., turnbull, k. Pasta and semolina technology. Blackwell Science Ltd., London, 2001.
- KREFT, I., FABJAN, N., YASUMOTO, K. Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. **Food Chemistry**, v. 98, p. 508-512, 2006.
- KREFT, I.; NINA FABJANI, N.; GERM, M. Rutin in buckwheat - Protection of plants and its importance for the production of functional food. **Fagopyrum**, v. 20, p. 7-11, 2003.
- KRUGER, J. E., MATSUO, R. B., DICK, J. W. **Pasta and noodle technology**. American Association of Cereal Chemists, St. Paul. 1998.
- KRUPA, U., ROSELL, C. M., SADOWSKA, J., SORAL-ŚMIETANA, M., Bean starch as ingredient for gluten-free bread. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 34, p. 501-518, 2010.

- LARROSA, V., LORENZO, G., ZARITZKY, N., CALIFANO, A. Improvement of the texture and quality of cooked gluten-free pasta. **LWT - Food Science and Technology**. v. 70, p. 96-103, 2016.
- LEE, L. S.; CHOI, E.; KIM, C. H.; SUNG, J.; KIM, Y. B.; SEO, D.; CHOI, H. W.; CHOI, Y.; KUM, J.; PARK, J. D. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. **Journal of Cereal Science**. v. 68, p. 181-186, 2015.
- LI, F. H.; YA, Y.; YANG, X. L.; TAO, S. Y.; Ming, J. Phenolic profiles and antioxidant activity of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench and *Fagopyrum tartaricum* L.Gaerth) hulls, brans and flours. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, p. 1684-1693, 2013.
- LI, P. H.; LU, W. C.; HSIEH, C. H. W.; LI, T. C.; HUANG, D. W. Rheological properties of dough and quality of salted noodles supplemented with djulis (*Chenopodium formosanum* Koidz.) flour. **Journal of Agricultural Science**, v.7, p. 84-92, 2015.
- LI, W., LIN, R., CORKE, H. Physicochemical Properties of Common and Tartary Buckwheat Starch. **Cereal Chemistry**, v.74, p. 79-82, 1997.
- LIN, L.; LUI, H. M.; YU, Y.; LIN, S.; MAU, J. L. Quality and antioxidant property of buckwheat enhanced wheat bread. **Food Chemistry**, v. 112, p. 987-991, 2009.
- MARCET, I., PAREDES, B., DÍAZ, M. Egg yolk granules as low-cholesterol replacer of whole egg yolk in the preparation of gluten-free muffins. **LWT - Food Science and Technology**. v. 62, p. 613-619, 2015.
- MARIOTTI, M., LUCISANO, M., PAGANI, M. A., IAMETTI, D. S. Macromolecular interactions and rheological properties of buckwheat-based dough obtained from differently processed grains. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 56, p. 4258-4267, 2008.
- MARIOTTI, M.; PAGANI, A. M.; LUCISANO, M. The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures. **Food Hydrocolloids**. v. 30, p. 393-400, 2013.
- MARSTON, H., KHOURYIEH, H., ARAMOUNI, F. Effect of heat treatment of sorghum flour on the functional properties of gluten-free bread and cake. **LWT - Food Science and Technology**. v. 65, p. 637-644, 2016.
- MARSTON, K., KHOURYIEH, H., ARAMOUNI, F. Evaluation of sorghum flour functionality and quality characteristics of gluten-free bread and cake as influenced by ozone treatment. **Food Science and Technology International**. v. 21, p. 631-640, 2015.

- MATOS, M. E., ROSELL, C. M. Quality indicators of rice-based gluten-free bread-like products: relationships between dough rheology and quality characteristics. **Food Bioprocess Technology**. v. 6, p. 2331-2341, 2013.
- MATOS, M. E., SANZ, T., ROSELL, C. M. Establishing the function of proteins on the rheological and quality properties of rice based gluten free muffins. **Food Hydrocolloids**. v. 35, p. 150-158, 2014.
- MERT, S., SAHIN, S., SUMNU, G. Development of gluten-free wafer sheet formulations. **LWT - Food Science and Technology**. v. 63, p. 1121-1127, 2015.
- MIÑARRO, B., ALBANELL, E., AGUILAR, N., GUAMIS, B., CAPELLAS, M. Effect of legume flours on baking characteristics of gluten-free Bread. **Journal of Cereal Science**. v. 56, p. 476-481, 2012.
- MINOLTA. Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Osaka: Minolta Camera Co. Ltd., pp. 49, 1993.
- MIR, N. A., GUL, K., RIAR, C. S., Technofunctional and nutritional characterization of gluten-free cakes prepared from water chestnut flours and hydrocolloids. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 39, p. 978-984, 2015.
- MOHAMMADI, M., AZIZI, M., NEYESTANI, T. R., HOSSEINI, H., MORTAZAVIAN, A. M. Development of gluten-free bread using guar gum and transglutaminase. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21, p. 1398-1402, 2015.
- MOORE, M. M., SCHOBBER, T. J., DOCKERY, P., ARENDT, E. K. Textural comparisons of gluten-free and wheat-based doughs, batters, and breads. **Cereal Chemistry**. v. 81, p. 567-575, 2004.
- MORAIS, E. C. DE, CRUZ, A. G., BOLINI, H. M. A. Gluten-free bread: multiple time-intensity analysis, physical characterisation and acceptance test. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 48, p. 2176-2184, 2013.
- MORISHITA, T., YAMAGUCHI, H., DEGI, K. The contribution of polyphenols to antioxidative activity in common buckwheat and tartary buckwheat grain. **Plant Production Science**, v. 10, p. 99-104, 2007.
- MORRIS, C.; MORRIS, G. A. The effect of inulin and fructo-oligosaccharide supplementation on the textural, rheological and sensory properties of bread and their role in weight management: A review. **Food Chemistry**, v. 133, p. 237-248, 2012.
- NICOLAE, A., RADU, G., BELC, N. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on gluten-free dough rheology. **Journal of Food Engineering**. v. 168, p. 16-19, 2016.

- NOGUEIRA, A. C., KUSSANO, J. T., STEEL, C. J. Sourdough reduces sodium in wheat flour doughs. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 2621-2629, 2015.
- NOORT, M. W. J., VAN HAASTER, D., HEMERY, Y., SCHOLS, H. A., HAMER, R. J. The effect of particle size of wheat bran fractions on bread quality – Evidence for fibre–protein interactions. **Journal of Cereal Science**, v. 52, p. 59-64, 2010.
- NOZAWA, M., ITO, S., ARAI, E. Effect of ovalbumin on the quality of gluten-free rice flour bread made with soymilk. **LWT - Food Science and Technology**. v. 66, p. 598-605, 2016.
- NUNES, M. H. B., MOORE, M. M., RYAN, L. A. M., ARENDT, E. K. Impact of emulsifiers on the quality and rheological properties of gluten-free breads and batters. **European Food Research Technology**. v.228, p. 633-642, 2009.
- ONYANGO, C., MUTUNGI, C., UNBEHEND, G., LINDHAUER, M. G. Modification of gluten-free sorghum batter and bread using maize, potato, cassava or rice starch. **LWT - Food Science and Technology**. v. 44, p. 681-686, 2011.
- ONYANGO, C., UNBEHEND, G., LINDHAUER, M. G. Effect of cellulose-derivatives and emulsifiers on creep-recovery and crumb properties of gluten-free bread prepared from sorghum and gelatinised cassava starch. **Food Research International**. v. 42, p. 949-955, 2009.
- ÖZER, M. S., KOLA, O., DURAN, H. Effects of buckwheat flour combining phospholipase or DATEM on dough properties. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 8, p. 13-16, 2010.
- PALABIYIK, I., YILDIZ, O., TOKER, O. S., CAVUS, M., CEYLAN, M. M., YURT, B. Investigating the addition of enzymes in gluten-free flours: The effect on pasting and textural properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 69, p. 633-641, 2016.
- PERALES, S., BARBERA, R., LAGARDA, M. J., FARRE, R. Fortification of milk with calcium: effect on calcium bioavailability and interactions with iron and zinc. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 54, p. 4901-4906, 2006.
- PERESSINI, D., PIN, M., SENSIDONI, A. Rheology and breadmaking performance of rice-buckwheat batters supplemented with hydrocolloids. **Food Hydrocolloids**. v. 25, p. 340-349, 2011.
- PINELI, L. L. O., AGUIAR, L. A., OLIVEIRA, G. T., BOTELHO, R. B. A., IBIAPINA, M. D. F. P., LIMA, H.C., COSTA, A. M., Use of baru (Brazilian almond) waste from

physical extraction of oil to produce gluten free cakes. **Plant Foods for Human Nutrition**. v. 70, p. 50-55, 2015.

PINHEIRO, C., SERGEANT, K., MACHADO, C. M., RENAUT, J., RICARDO, C. P. Two traditional maize inbred lines of contrasting technological abilities are discriminated by the seed flour proteome. **Journal of Proteome Research**. v. 12, p. 3152-3165, 2013.

POMERANZ, Y. **Wheat: Chemistry and Technology**. 3rd ed., American Association of Cereal Chemists International, St. Paul. 1988.

PONGJARUVAT, W., METHACANON, P., SEETAPAN, N., FUONGFUCHAT, A., GAMONPILAS, C. Influence of pregelatinised tapioca starch and transglutaminase on dough rheology and quality of gluten-free jasmine rice breads. **Food Hydrocolloids**. v. 36, p. 143-150, 2014.

PONGRAC, P., SCHEERS, N., SANDBERG, A., POTISEK, M., ARCON, I., KREFT, I., KUMP, P., VOGEL-MIKUŠ, K. The effects of hydrothermal processing and germination on Fe speciation and Fe bioaccessibility to human intestinal Caco-2 cells in Tartary buckwheat. **Food Chemistry**, v. 199, p. 782-790, 2016.

PONGRAC, P.; MIKUS, K, V.; JEROMEL, L.; VAVPETIC, P.; PELICON, P.; KAULICH, B.; GIANONCELLI, A.; EICHERT, D.; REGVAR, M.; KREFT, I. Spatially resolved distributions of the mineral elements in the grain of tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*). **Food Research International**, v. 54, p. 125-131, 2013.

PURHAGEN, J. K., SJOO, M. E., ELIASSON, A. C. The anti-staling effect of pregelatinized flour and emulsifier in gluten-free bread. **European Food Research and Technology**. v. 235, p. 265-276, 2012.

PYLER, E. J., GORTON, L. A. **Cake baking technology**, In: PYLER, E. J. (Ed.), Baking science and technology. Sosland Publishing Co., Kansas, pp.137-151. 2009

QIAN, J., KUHN, M. Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis, and differential scanning calorimetry. **European Food Research and Technology**, v. 209, p. 277-280, 1999.

RAGAEI, S., ABDEL-AAL, E. S. Pasting properties of starch and protein in selected cereals and quality of their food products. **Food Chemistry**, v. 95, p. 9-18, 2006.

REBELLATO, A. P., PACHECO, B. C., PRADO, J. P., PALLONE, J. A. L. Iron in fortified biscuits: A simple method for its quantification, bioaccessibility study and physicochemical quality. **Food Research International**, v. 77, p. 385-391, 2015.

- RENZETTI, S., BELLO, F. D., ARENTDT, E. K. Microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads from different gluten-free flours treated with a microbial transglutaminase. **Journal of Cereal Science**. v. 48, p. 33-45, 2008.
- RENZETTI, S., COURTIN, C. M., DELCOUR, J. A., ARENDT, E. K. Oxidative and proteolytic enzyme preparations as promising improvers for oat bread formulations: rheological, biochemical and microstructural background. **Food Chemistry**. v. 119, p. 1465-1473, 2010.
- ROHN, S.; BUCHNER, N.; DRIEMEL, G.; RAUSER, M.; KROH, L. W. Thermal degradation of onion quercetin glucosides under roasting conditions. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v. 55, p. 1568-1573, 2007.
- RONDA, F., OLIETE, B., GÓMEZ, M., CABALLERO, P.A., PANDO, V. Rheological study of layer cake batters made with soybean protein isolate and different starch sources. **Journal of Food Engineering**. v. 102, p. 272-277, 2011.
- ROSELL, C. M.; MARCO, C. **Rice: Gluten-free cereal products and beverages**. Oxford, UK: Elsevier, p. 81-100, 2008.
- ROSS J. A., KASUM C. M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. **Annual Review of Nutrition**, v. 22, p. 19-34, 2002.
- SABANIS, D., TZIA, C. Effect of hydrocolloids on selected properties of gluten-free dough and bread. **Food Science and Technology International**. v. 17, p. 279-291, 2010.
- SABANIS, D.; LEBESI, D.; TZIA, C. Effect of dietary fibre enrichment on selected properties of gluten-free bread. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1380-1389, 2009.
- SAKAC, M., TORBICA, A., SEDEJ, I., HADNADEV, M. Influence of bread making on antioxidant capacity of gluten free breads based on rice and buckwheat flours. **Food Research International**. v. 44, p. 2806-2813, 2011.
- SANCHEZ, H. D., OSELLA, C. A., DE LA TORRE, M. A. Optimization of gluten-free bread prepared from cornstarch, rice flour, and cassava starch. **Journal of Food Science**. v. 67, p. 416-419, 2002.
- SANGUINETTI, A.M., SECCHI, N., DEL CARO, A., FADDA, C., FENU, P.A.M., CATZEDDU, P., PIGA, A. Gluten-free fresh filled pasta: The effects of xanthan and guar gum on changes in quality parameters after pasteurisation and during storage. **LWT - Food Science and Technology**. v. 64, p. 678-684, 2015.

SANTOS, E. ROSELL, C. M., COLLAR, C. Gelatinization and retrogradation kinetics of high-fiber wheat flour blends: a calorimetric approach. **Cereal Chemistry**, v. 85, p. 455-463, 2008.

SARABHAI, S., PRABHASANKAR, P. Influence of whey protein concentrate and potato starch on rheological properties and baking performance of Indian water chestnut flour based gluten free cookie dough. **LWT - Food Science and Technology**. v. 63, p. 1301-1308, 2015.

SCHMIELE, M., FELISBERTO, M. H. F., CLERICI, M. T. P. S., CHANG, Y. K. Mixolab™ for rheological evaluation of wheat flour partially replaced by soy protein hydrolysate and fructooligosaccharides for bread production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 259-269, 2016.

SCHMIELE, M.; JAEKEL, L. Z.; PATRICIO, S. M. C.; STEEL, C. J.; CHANG, Y. K. Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain wheat flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 2141-2150, 2012.

SCIARINI, L. S., RIBOTTA, P. D., LEON, A. E., PEREZ, G. T., Incorporation of several additives into gluten free breads: effect on dough properties and bread quality. **Journal of Food Engineering**. v. 111, p. 590-597, 2012.

SEDEJ, I.; SAKAC, M.; MANDIC, A.; MISAN, A.; TUMBAS, V.; CANADANOVIC-BRUNET, J. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activities. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 954-959, 2012.

SEDEJ, I; SAKAC, M; MANDIC, A; MISAN, A; TUMBAS, V; HADNAĐEV, M. Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. **Journal Cereal Science**, v. 54, p. 347-53, 2011.

SEHN, G. A. R. **Desenvolvimento de padrões reológicos para farinhas de trigo e estudo do envelhecimento de pães de forma integrais**. 2015. 148f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

SILJESTRÖM, M., ASP, N. G. Resistant starch formation during baking effect of baking time and temperature and variations in the recipe. **European Food Research and Technology**, v. 181, p. 4-8, 1984.

SINGH, J.P., KAUR, A., SHEVKANI, K., SINGH, N. Influence of jambolan (*Syzygiumcumini*) and xanthan gum incorporation on the physicochemical, antioxidant

and sensory properties of gluten-free eggless rice muffins. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 50, p. 1190-1197, 2015.

SINGH, S., SINGH, N., MACRITCHIE, F. Relationship of polymeric proteins with pasting, gel dynamic- and dough empirical-rheology in different Indian wheat varieties. *Food Hydrocolloids*, v. 25, p. 19-24, 2011.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. JR. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**. v. 3, p. 144-158, 1965.

SKRABANJA, V., LILJEBERG-ELMSTAHL, H. G. M., KREFT, I., BJORCK, I. M. E. Nutritional Properties of Starch in Buckwheat Products: Studies in Vitro and in Vivo. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 49, p. 490-496, 2001.

SKRABANJA, V.; KREFT, I.; GOLOB, T.; MODIC, M. S.; IKEDA, S.; IKEDA, K.; KREFT, S.; BONAFACCIA, G; KNAPP, M.; KOSMELJ, K. Nutrient content in buckwheat milling fractions. **Cereal Chemistry**. v. 81, p. 172-176, 2004.

SOBOTA, A.; RZEDZICKI, Z.; ZARZYCKI, P.; KUZAWINSKA, E. Application of common wheat bran for the industrial production of high-fibre pasta. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 50, p. 111-119, 2015.

STEADMAN, K. J., BURGOON, M. S., LEWIS, B. A., EDWARDSON, S. E., OBENDORF, R. L. Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions. **Journal Science Food Agriculture**. v. 81, p. 1094-1100, 2001.

STOJCESKA, V., AINSWORTH, P., PLUNKETT, A., IBANOGLU, S. (2010). The advantage of using extrusion processing for increasing dietary fibre level in gluten-free products. **Food Chemistry**, v. 121, p. 156-164.

SZAWARA-NOWAK, D.; BACZEK, N.; ZIELIŃSK, H. Antioxidant capacity and bioaccessibility of buckwheat-enhanced wheat bread phenolics. **Journal Food Science Technoly**, v. 53, p. 621-630, 2016.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. International union of pure and applied chemistry: harmonized guidelines for singlelaboratory validation of methods of analysis. **Pure Applied Chemistry**. v. 74, p. 835-855, 2002.

TORBICA, A., HADNACEV, M., DAPCEVI, T. Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 626-632, 2010.

TORBICA, A., HADNAĐEV, M., DOKIĆ, P., SAKAČ, M. Mixolab profiles of gluten free products ingredients. **Food Processing: Quality and Safety**, v. 35, p. 19-26, 2008.

- TORBICA, A.; DRASKOVIC, M.; TOMIC, J.; DODIG, D.; BOSKOVIC, J.; ZECEVI, V. Utilization of Mixolab for assessment of durum wheat quality dependent on climatic factors. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 344-350, 2016.
- TORBICA, A.; HADNAĐEV, M.; HADNAĐEV, T. D. Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. **Food Research International**, v. 48, p. 277-283, 2012.
- TSATSARAGKOU, K., PAPANTONIOU, M., MANDALA, I. Rheological, physical, and sensory attributes of gluten-free rice cakes containing resistant starch. **Journal of Food Science**. v. 80, p. 341-348, 2015.
- TSATSARAGKOU, K., PROTONOTARIOU, S., MANDALA, I. Structural role of fibre addition to increase knowledge of non-gluten Bread. **Journal of Cereal Science**. v. 67, p. 58-67, 2016.
- TURKUT, G. M., CAKMAK, H., KUMCUOGLU, S., TAVMAN, S. Effect of quinoa flour on gluten-free bread batter rheology and bread quality. **Journal of Cereal Science**. v. 69, p. 174-181, 2016.
- USDA, 2015. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 28. Version Current: March 2015. Acesso 11 de nov. 2016, disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/nea/bhnrc/nd>>.
- VERARDO V.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A.; MARCONI, E.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; CABONI, M. F. Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC/eESI-TOF-MS). **Journal of Cereal Science**, v. 52, p. 170-176, 2010.
- VOGRINCIC, M.; TIMORACKA, M.; MELICHACOVA, S.; VOLLMANNOVA, A.; KREFT, I. Degradation of Rutin and Polyphenols during the Preparation of Tartary Buckwheat Bread. **Food Chemistry**, v. 58, p. 4883-4887, 2010.
- VOJTIŠKOVA, P.; KRAČMAR, S. Crude protein, fibre and phytic acid in vitro digestibility of selected legume and buckwheat samples. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 61, p. 227-232, 2013.
- W.P. ARMSTRONG (2001). Buckwheat Family (Polygonaceae). Disponível em: <<http://waynesword.palomar.edu/fruitid4.htm>>. Acesso em: 01 Ago. 2017.
- WANG, J.; ROSELL, C. M.; BARBER, C. B. Effect of the addition of different fibres on wheat dough performance and bread quality. **Food Chemistry**, v. 79, p. 221-226, 2002.

- WANG, J.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z.; SONG, H.; LI, P. Potential antioxidant and anticoagulant capacity of low molecular weight fucoidan fractions extracted from *Laminaria japonica*. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 46, p. 6-12, 2010.
- WATANABE, M. Catechins as antioxidants from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 839-845, 1998.
- WIJNGAARD, H.; RENZETTI, S.; ARENDT, E. K. Microstructure of buckwheat and barley during malting observed by confocal scanning laser microscopy and scanning electron microscopy. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 113, p. 34-41, 2007.
- WITCZAK, M., JUSZCZAK, L., ZIOBRO, R., KORUS, J. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part I: rheological and thermal properties of gluten-free dough. **Food Hydrocolloids**. v. 28, p. 353-360, 2012.
- WITCZAK, M., ZIOBRO, R., JUSZCZAK, L., KORUS, J. Starch and starch derivatives in gluten-free systems: A review. **Journal of Cereal Science**. v. 67, p. 46-57, 2016.
- WOLTER, A., HAGER, A. S., ZANNINI, E., ARENDT, E. K. In vitro starch digestibility and predicted glycaemic indexes of buckwheat, oat, quinoa, sorghum, teff and commercial gluten-free bread. **Journal of Cereal Science**, v. 58, p. 431-436, 2013.
- WRONKOWSKA, M., HAROS, M., SORAL-ŚMIETANA, M. Effect of starch substitution by buckwheat flour on gluten-free bread quality. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 1820-1827, 2013.
- ZHANG, M.; CHEN, H.; LI, J.; PEI, Y.; LIANG, Y. Antioxidant properties of tartary buckwheat extracts as affected by different thermal processing methods. **Food Science and Technology**. v. 43, p. 181-185, 2010.
- ZIELINSKA, D., TUREMKO, M., KWIATKOWSKI, J., ZIELIŃSKI, H. Evaluation of flavonoid contents and antioxidant capacity of the aerial parts of common and tartary buckwheat plants. **Molecules**, v. 17, p.9668-9682, 2012.
- ZIELIŃSKI, H.; KOZŁOWSKA, H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v. 48, p. 2008-2016, 2000.
- ZIOBRO, R., KORUS, J., WITCZAK, M., JUSZCZAK, L. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part II: Quality and staling of gluten-free bread. **Food Hydrocolloids**. v. 29, p. 68-74, 2012.

APÊNDICES

Apêndice A – Parecer de aprovação da análise sensorial pelo Comitê de Ética em Pesquisa (Artigo 3).

1. Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) – pães de forma convencionais com incorporação de farinha de trigo sarraceno (refinado e de grão inteiro) – para o Teste de Aceitação e Intenção de Compra

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)

Titulo da pesquisa: Aplicação de trigo sarraceno em panificação: pão de forma convencional e sem glúten

Responsável: Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites

Número do CAAE:53020816.5.0000.5404

Você está sendo convidado a participar como voluntário de um estudo. Este documento, chamado Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, visa assegurar seus direitos e deveres como participante e é elaborado em duas vias, uma que deverá ficar com você e outra com o pesquisador.

Por favor, leia com atenção e calma, aproveitando para esclarecer suas dúvidas. Se houver perguntas antes ou mesmo depois de assiná-lo, você poderá esclarecê-las com o pesquisador. Se preferir, pode levar para casa e consultar seus familiares ou outras pessoas antes de decidir participar. Se você não quiser participar ou retirar sua autorização, a qualquer momento, não haverá nenhum tipo de penalização ou prejuízo.

Justificativa e objetivos:

A pesquisa visa avaliar as características sensoriais de pães de forma, formulados com farinha de trigo, farinha de trigo sarraceno (refinada e de grão inteiro), água, leite em pó, gordura vegetal, açúcar, sal, fermento biológico seco instantâneo e enzima alfa-amilase, com o intuito de verificar a aceitação e a intenção de compra de pães incorporados de tais farinhas.

Procedimentos:

Participando do estudo você está sendo convidado a: preencher uma ficha de análise sensorial, na qual estará indicando a sua aceitação em relação aos atributos aparência

(externa e do miolo), aroma, sabor, cor do miolo, textura e impressão global dos pães, além de assinalar a sua intenção de compra em relação aos mesmos pães.

Observação:

- O teste terá uma duração de aproximadamente 15 minutos.

Desconfortos e riscos:

Você **não** deve participar deste estudo se for portador de doença celíaca ou intolerante à lactose, pois os pães de forma **CONTÊM GLÚTEN e CONTÊM LACTOSE**; se for alérgico a qualquer um dos componentes da formulação: farinha de trigo, farinha de trigo sarraceno, água, leite em pó, gordura vegetal, açúcar, sal, fermento biológico seco instantâneo e enzima alfa-amilase.

Benefícios:

Não há benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Acompanhamento e assistência:

Os pesquisadores responsáveis estarão à disposição para esclarecer quaisquer dúvidas durante e após a participação na pesquisa. Porventura, se você não se sentir bem após o consumo das amostras, será acompanhado ao CECOM pelos pesquisadores.

Sigilo e privacidade:

Você tem a garantia de que a sua identidade será mantida em sigilo e nenhuma informação será dada a outras pessoas que não façam parte da equipe de pesquisadores. Na divulgação dos resultados desse estudo, seu nome não será citado.

Ressarcimento:

Sua participação como provador é voluntária e não está previsto nenhum tipo de remuneração, exceto um brinde na forma de guloseima. O teste será realizado em um único dia e terá uma duração próxima de 15 minutos, com horário de realização das 8 às 17h, conforme disposição durante o seu horário de trabalho ou de estudo.

Contato:

Em caso de dúvidas sobre o estudo, você poderá entrar em contato com os pesquisadores:

Rubrica do pesquisador: _____

Rubrica do participante: _____

*Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites: Laboratório de Cereais (FEA-UNICAMP) - Rua Monteiro Lobato, s/n - Cidade Universitária, Campinas/SP - (19) 3521-4004 ou (19) 98424-2606 – larabrites@hotmail.com;

*Caroline Joy Steel: Laboratório de Cereais (FEA-UNICAMP) - Rua Monteiro Lobato, s/n - Cidade Universitária, Campinas/SP - (19) 3521-3999 – steel@unicamp.br.

Em caso de denúncias ou reclamações sobre a sua participação e sobre questões éticas do estudo, você pode entrar em contato com a secretaria do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da UNICAMP: Rua: Tessália Vieira de Camargo, 126; CEP 13083-887 Campinas – SP; telefone (19) 3521-8936; fax (19) 3521-7187; e-mail: cep@fcm.unicamp.br

Consentimento livre e esclarecido:

Após ter recebido esclarecimentos sobre a natureza da pesquisa, seus objetivos, métodos, benefícios previstos, potenciais riscos e o incômodo que esta possa acarretar, aceito participar:

Nome do(a) participante: _____

Data: ____/____/____.

(Assinatura do participante ou nome e assinatura do seu responsável LEGAL)

Responsabilidade do Pesquisador:

Asseguro ter cumprido as exigências da Resolução 466/2012 CNS/MS e complementares na elaboração do protocolo e na obtenção deste Termo de Consentimento Livre e Esclarecido. Asseguro, também, ter explicado e fornecido uma cópia deste documento ao participante. Informo que o estudo foi aprovado pelo CEP perante o qual o projeto foi apresentado. Comprometo-me a utilizar o material e os dados obtidos nesta pesquisa exclusivamente para as finalidades previstas neste documento ou conforme o consentimento dado pelo participante.

Data: ____/____/____.

(Assinatura do pesquisador)

Rubrica do pesquisador: _____

Rubrica do participante: _____

Apêndice B – Ficha do teste de aceitação e intenção de compra dos pães de forma convencionais, elaborados com incorporação de farinha de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro (Artigo 3).

Nome: _____ Idade: _____ Data: ___/___/___

Amostra: _____

Por favor, olhe, aspire e prove a amostra de **pão de forma com incorporação de trigo sarraceno**, marcando um traço na escala correspondente, em relação a:

Aparência do miolo	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Cor do miolo	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Aroma	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Sabor	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Textura	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Impressão global	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo

Indique com um X a sua opinião quanto à sua intenção de compra da amostra:

1 – certamente não compraria	
2 – provavelmente não compraria	
3 – não sei se compraria	
4 – provavelmente compraria	
5 – certamente compraria	

Comentários: _____

Apêndice C – Parecer de aprovação da análise sensorial pelo Comitê de Ética em Pesquisa (Artigo 4).

2. Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) – pães de forma sem glúten a base de farinha de trigo sarraceno refinada e incorporados de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro – para o Teste de Aceitação e Intenção de Compra.

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)

Titulo da pesquisa: Aplicação de trigo sarraceno em panificação: pão de forma convencional e sem glúten

Responsável: Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites

Número do CAAE: 53020816.5.0000.5404

Você está sendo convidado a participar como voluntário de um estudo. Este documento, chamado Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, visa assegurar seus direitos e deveres como participante e é elaborado em duas vias, uma que deverá ficar com você e outra com o pesquisador.

Por favor, leia com atenção e calma, aproveitando para esclarecer suas dúvidas. Se houver perguntas antes ou mesmo depois de assiná-lo, você poderá esclarecê-las com o pesquisador. Se preferir, pode levar para casa e consultar seus familiares ou outras pessoas antes de decidir participar. Se você não quiser participar ou retirar sua autorização, a qualquer momento, não haverá nenhum tipo de penalização ou prejuízo.

Justificativa e objetivos:

A pesquisa visa avaliar as características sensoriais de pães de forma sem glúten, elaborados com farinha de trigo sarraceno (refinada e de grão inteiro), água, gordura vegetal, albumina de ovo, açúcar, sal, fermento biológico seco instantâneo, hidrocolóide carboximetilcelulose (CMC), enzima alfa-amilase maltogênica e enzima protease fúngica, com o intuito de verificar a aceitação e a intenção de compra de pães sem glúten.

Procedimentos:

Participando do estudo você está sendo convidado a: preencher uma ficha de análise sensorial, na qual estará indicando a sua aceitação em relação aos atributos aparência (externa e do miolo), aroma, sabor, cor do miolo, textura e impressão global dos pães, além de assinalar a sua intenção de compra em relação aos mesmos pães.

Rubrica do pesquisador: _____

Rubrica do participante: _____

Observação:

- O teste terá uma duração de aproximadamente 15 minutos.

Desconfortos e riscos:

Você **não** deve participar deste estudo se for portador de doença celíaca, pois os pães de forma **CONTÊM TRAÇOS DE GLÚTEN** (os pães sem glúten podem conter traços de glúten pois foram elaborados em uma planta-piloto onde se produzem pães ou outros produtos à base de farinha de trigo); se for alérgico a qualquer um dos componentes da formulação: farinha de trigo sarraceno (refinada e de grão inteiro), água, gordura vegetal, albumina de ovo, açúcar, sal, fermento biológico seco instantâneo, hidrocolóide carboximetilcelulose (CMC), enzima alfa-amilase maltogênica e enzima protease fúngica.

Benefícios:

Não há benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Acompanhamento e assistência:

Os pesquisadores responsáveis estarão à disposição para esclarecer quaisquer dúvidas durante e após a participação na pesquisa. Porventura, se você não se sentir bem após o consumo das amostras, será acompanhado ao CECOM pelos pesquisadores.

Sigilo e privacidade:

Você tem a garantia de que a sua identidade será mantida em sigilo e nenhuma informação será dada a outras pessoas que não façam parte da equipe de pesquisadores. Na divulgação dos resultados desse estudo, seu nome não será citado.

Ressarcimento:

Sua participação como provador é voluntária e não está previsto nenhum tipo de remuneração, exceto um brinde na forma de guloseima. O teste será realizado em um único dia e terá uma duração próxima de 15 minutos, com horário de realização das 8 às 17h, conforme disposição durante o seu horário de trabalho ou de estudo.

Contato:

Em caso de dúvidas sobre o estudo, você poderá entrar em contato com os pesquisadores:

Rubrica do pesquisador: _____

Rubrica do participante: _____

*Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites: Laboratório de Cereais (FEA-UNICAMP) - Rua Monteiro Lobato, s/n - Cidade Universitária, Campinas/SP - (19) 3521-4004 ou (19) 98424-2606 – larabrites@hotmail.com;

*Caroline Joy Steel: Laboratório de Cereais (FEA-UNICAMP) - Rua Monteiro Lobato, s/n - Cidade Universitária, Campinas/SP - (19) 3521-3999 – steel@unicamp.br;

Em caso de denúncias ou reclamações sobre a sua participação e sobre questões éticas do estudo, você pode entrar em contato com a secretaria do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da UNICAMP: Rua: Tessália Vieira de Camargo, 126; CEP 13083-887 Campinas – SP; telefone (19) 3521-8936; fax (19) 3521-7187; e-mail: cep@fcm.unicamp.br

Consentimento livre e esclarecido:

Após ter recebido esclarecimentos sobre a natureza da pesquisa, seus objetivos, métodos, benefícios previstos, potenciais riscos e o incômodo que esta possa acarretar, aceito participar:

Nome do(a) participante: _____

Data: ____/____/____.

(Assinatura do participante ou nome e assinatura do seu responsável LEGAL)

Responsabilidade do Pesquisador:

Asseguro ter cumprido as exigências da Resolução 466/2012 CNS/MS e complementares na elaboração do protocolo e na obtenção deste Termo de Consentimento Livre e Esclarecido. Asseguro, também, ter explicado e fornecido uma cópia deste documento ao participante. Informo que o estudo foi aprovado pelo CEP perante o qual o projeto foi apresentado. Comprometo-me a utilizar o material e os dados obtidos nesta pesquisa exclusivamente para as finalidades previstas neste documento ou conforme o consentimento dado pelo participante.

Data: ____/____/____.

(Assinatura do pesquisador)

Rubrica do pesquisador: _____

Rubrica do participante: _____

Apêndice D – Ficha do teste de aceitação e intenção de compra dos pães de forma sem glúten, elaborados com farinha de trigo sarraceno refinada e incorporados de farinha de trigo sarraceno de grão inteiro (Artigo 4).

Nome: _____ Idade: _____ Data: ___ / ___ / ___

Amostra: _____

Por favor, olhe, aspire e prove a amostra de **pão de forma sem glúten à base de trigo sarraceno**, marcando um traço na escala correspondente, em relação a:

Aparência do miolo	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Cor do miolo	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Aroma	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Sabor	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Textura	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo
Impressão global	-----	-----
	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo

Indique com um X a sua opinião quanto à sua intenção de compra da amostra:

1 – certamente não compraria	<input type="checkbox"/>
2 – provavelmente não compraria	<input type="checkbox"/>
3 – não sei se compraria	<input type="checkbox"/>
4 – provavelmente compraria	<input type="checkbox"/>
5 – certamente compraria	<input type="checkbox"/>

Comentários: _____

ANEXOS

ANEXO 1 – Permissão para publicação do Capítulo 1



UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST
 Faculty of Applied Chemistry and Materials Science
 Department of Science and Engineering of Oxide Materials and Nanomaterials
 PO – BOX 12-134 Bucharest
 Phone: +40214023539



The author **Lara T.G.F. Brites** may use the chapter "Brites; L.T.G.F., Schmiele, M., Steel, C.J. Gluten-free bakery and pasta products. In: Grumezescu, A.M. & Holban, A.M. Alternative and replacement foods (Volume 17 of the Handbook of Food Bioengineering). Elsevier. Under revision by the Editors." as the revision chapter of her PhD thesis titled "Application of buckwheat in bakery products: conventional and gluten-free pan bread".

Sincerely,

Dr. Alexandru Mihai Grumezescu

Editor of Handbook of Food Bioengineering, Volumes 1-20

Department of Science and Engineering of Oxide Materials and Nanomaterials

Faculty of Applied Chemistry and Materials Science

University Politehnica of Bucharest

Polizu Street 1-7

011061 Bucharest

ROMANIA

Phone: +40765349326

e-mail: alexandru.grumezescu@upb.ro

url: <http://grumezescu.com/>

ANEXO 2 – Parecer do Comitê de Ética



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: Aplicação de trigo sarraceno em panificação: pão de forma convencional e sem glúten

Pesquisador: Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 53020816.5.0000.5404

Instituição Proponente: Faculdade de Engenharia de Alimentos

Patrocinador Principal: Faculdade de Engenharia de Alimentos

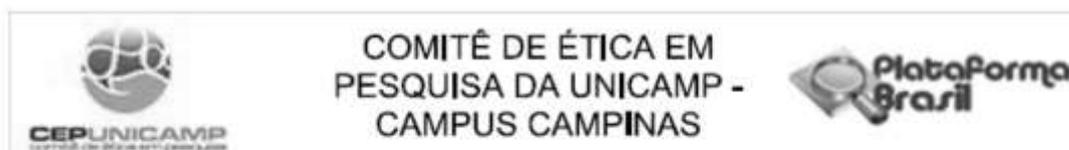
DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 1.537,787

Apresentação do Projeto:

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) é um pseudocereal que vem apresentando aumento na sua produção e se destacando no cenário mundial da pesquisa, devido à sua rica composição. O trigo sarraceno, além de ser uma boa fonte de carboidratos, apresenta em sua composição proteínas de alto valor biológico, fibras e a presença de compostos fenólicos. Os compostos fenólicos são uma classe de compostos com vasta variedade de estruturas responsáveis por características organolépticas como cor, aroma e sabor em alimentos. Esses compostos são também conhecidos por apresentar atividade antioxidante e por proporcionar um efeito positivo contra algumas doenças como câncer e doenças coronarianas. Além desses benefícios, o trigo sarraceno tem sido apontado por pesquisadores como uma alternativa à farinha de trigo, na indústria de panificação gluten-free, para portadores da doença celíaca. O desenvolvimento de produtos de panificação sem glúten é um grande desafio na indústria, bem como a melhoria da qualidade nutricional desses produtos, já que produtos sem glúten normalmente utilizam amidos e farinhas refinadas para a sua elaboração. O pão, por ser um produto consumido no dia a dia da grande maioria da população, é um ótimo meio para que os benefícios encontrados no trigo sarraceno cheguem até os consumidores, celíacos ou não. Assim, este trabalho tem como objetivo elaborar pães de forma convencionais e sem glúten com a

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
Bairro: Barão Geraldo **CEP:** 13.083-887
UF: SP **Município:** CAMPINAS
Telefone: (19)3521-8936 **Fax:** (19)3521-7187 **E-mail:** cep@fcm.unicamp.br



COMITÊ DE ÉTICA EM
PESQUISA DA UNICAMP -
CAMPUS CAMPINAS

Continuação do Parecer: 1.537.787

incorporação de farinha de trigo sarraceno visando manter seus benefícios nutricionais. As farinhas de trigo sarraceno (refinada e de grão inteiro) e de trigo serão caracterizadas quanto aos seus parâmetros físicos e químicos. Para a formulação dos pães convencionais serão preparados blends com 0, 30 e 45% de substituição de farinha de trigo por farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro, bem como uma formulação com 100 % farinha de trigo sarraceno (em proporções de 100:0; 70:30 e 55:45 de farinha refinada:farinha de grão inteiro) (formulação gluten-free). Os blends serão caracterizados quanto à sua atividade diastásica, propriedades de pasta, propriedades térmicas, teores e índice de glúten, e quanto às suas propriedades farinográficas, extensográficas e alveográficas, além de terem o seu comportamento reológico avaliado pelo Mixolab® e o seu comportamento na fermentação avaliado pelo reofermentômetro. Da parte sensorial, será aplicado um teste de aceitação sensorial com 120 provadores para avaliação dos atributos: aparência, aroma, sabor, textura e impressão global; além da intenção de compra.

Objetivo da Pesquisa:

Objetivo Primário:

Aplicar as farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro (em diferentes concentrações) em pão de forma convencional e sem glúten, avaliando a qualidade sensorial dos produtos finais.

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

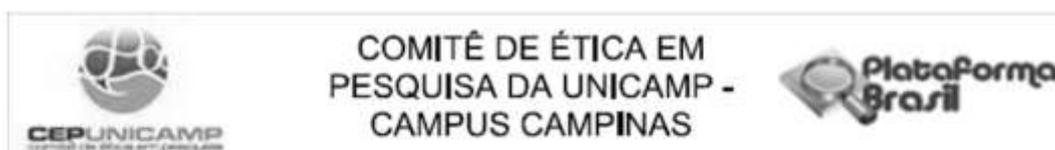
Riscos:

Não deve participar deste estudo pessoas portadoras de doença celíaca ou intolerante à lactose, pois os pães de forma CONTÊM GLÚTEN e CONTÊM LACTOSE; ou se for alérgico a qualquer um dos componentes da formulação: farinha de trigo, farinha de trigo sarraceno, água, leite em pó, gordura vegetal, açúcar, sal, fermento biológico seco instantâneo, hidrocolóide carboximetilcelulose (CMC), enzima alfa-amilase maltogênica e enzima protease fúngica.

Benefícios:

Através de sua participação, você estará colaborando com a busca de alternativas para produtos mais saudáveis e para a produção de pães sem glúten. Estará contribuindo para o desenvolvimento de uma nova alternativa aos portadores de doença celíaca, que poderão consumir um produto livre de glúten e com boa qualidade nutricional.

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
Bairro: Barão Geraldo **CEP:** 13.083-887
UF: SP **Município:** CAMPINAS
Telefone: (19)3521-8936 **Fax:** (19)3521-7167 **E-mail:** cep@fcm.unicamp.br



Continuação do Parecer: 1,537,787

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

Trata-se de um projeto de doutorado da FEA-UNICAMP que visa fazer a análise sensorial de pães com e sem glúten com farinha de trigo sarraceno (N=120). Serão avaliados os seguintes atributos: aparência, aroma, sabor, textura e impressão global; além da intenção de compra.

A pesquisa é pertinente e embasada na literatura. Os riscos são relativos a alguma alergia a algum ingrediente e não há benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

- 1) Folha de rosto, devidamente assinada pelo diretor associado da FEA-UNICAMP.
- 2) Projeto de Pesquisa gerado pela Plataforma Brasil, com o orçamento adequado e com carta resposta firmando o compromisso que a pesquisa com seres humanos será iniciada após aprovação do CEP
- 3) Projeto de pesquisa detalhado com o questionário, devidamente escrito e referenciado.
- 4) TCLE, devidamente redigido.

Recomendações:

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Lista de Pendências da primeira análise:

Uma vez que o projeto é pertinente e embasado na literatura e as pendências foram corrigidas, recomendo a aprovação.

1) Projeto de Pesquisa gerado pela Plataforma Brasil (PB_INFORMAÇÕES_BÁSICAS_DO_PROJETO_658811):

1.1- Detalhar o cronograma e o experimento com seres humanos não pode começar antes da aprovação do CEP. Esclarecer e readequar.

Resposta: O experimento será realizado no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA – UNICAMP) após aprovação do Comitê de Ética, estando prevista para início no

segundo semestre de 2016, podendo a data ser alterada caso a aprovação do CEP ainda não esteja liberada.

Situação: Apesar do projeto de pesquisa não ter sido alterado, os pesquisadores esclarecerão na carta resposta que só iniciarão a pesquisa com seres humanos após aprovação do CEP.

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
Bairro: Barão Geraldo **CEP:** 13.083-887
UF: SP **Município:** CAMPINAS
Telefone: (19)3521-8936 **Fax:** (19)3521-7187 **E-mail:** cep@fcm.unicamp.br



Continuação do Parecer: 1.537,767

Conclusão: Pendência atendida,

1.2- Os benefícios tem que ser diretos aos participantes da pesquisa, portanto, colocar que não há benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Resposta: Esclarecido na descrição da análise sensorial que não haverá benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Situação: Apesar do projeto de pesquisa gerado não ter sido alterado, os pesquisadores esclarecerão na carta resposta que alteraram no projeto de pesquisa detalhado.

Conclusão: Pendência atendida,

2) TCLE:

Os benefícios tem que ser diretos aos participantes da pesquisa, portanto, colocar que não há benefícios diretos aos participantes da pesquisa. Readequar nos 2 TCLEs.

Resposta: Readequado nos 2 TCLEs: Não haverá benefícios diretos aos participantes da pesquisa.

Situação: O TCLE foi alterado

Conclusão: Pendência atendida,

Considerações Finais a critério do CEP:

- O sujeito de pesquisa deve receber uma via do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, na íntegra, por ele assinado (quando aplicável).

- O sujeito da pesquisa tem a liberdade de recusar-se a participar ou de retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa, sem penalização alguma e sem prejuízo ao seu cuidado (quando aplicável).

- O pesquisador deve desenvolver a pesquisa conforme delineada no protocolo aprovado. Se o pesquisador considerar a descontinuação do estudo, esta deve ser justificada e somente ser realizada após análise das razões da descontinuidade pelo CEP que o aprovou. O pesquisador deve aguardar o parecer do CEP quanto à descontinuação, exceto quando perceber risco ou dano não previsto ao sujeito participante ou quando constatar a superioridade de uma estratégia diagnóstica ou terapêutica oferecida a um dos grupos da pesquisa, isto é, somente em caso de necessidade de ação imediata com intuito de proteger os participantes.

- O CEP deve ser informado de todos os efeitos adversos ou fatos relevantes que alterem o curso

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
 Bairro: Barão Geraldo CEP: 13.083-887
 UF: SP Município: CAMPINAS
 Telefone: (19)3521-8936 Fax: (19)3521-7187 E-mail: cep@fcm.unicamp.br



Continuação do Parecer: 1.537.787

normal do estudo. É papel do pesquisador assegurar medidas imediatas adequadas frente a evento adverso grave ocorrido (mesmo que tenha sido em outro centro) e enviar notificação ao CEP e à Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA – junto com seu posicionamento.

- Eventuais modificações ou emendas ao protocolo devem ser apresentadas ao CEP de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas e aguardando a aprovação do CEP para continuidade da pesquisa. Em caso de projetos do Grupo I ou II apresentados anteriormente à ANVISA, o pesquisador ou patrocinador deve enviá-las também à mesma, junto com o parecer aprovatório do CEP, para serem juntadas ao protocolo inicial).

- Relatórios parciais e final devem ser apresentados ao CEP, inicialmente seis meses após a data deste parecer de aprovação e ao término do estudo.

- Lembramos que segundo a Resolução 466/2012, item XI.2 letra e, "cabe ao pesquisador apresentar dados solicitados pelo CEP ou pela CONEP a qualquer momento".

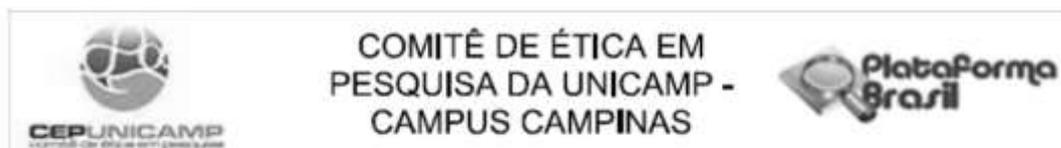
Este parecer foi elaborado baseado nos documentos abaixo relacionados:

Tipo Documento	Arquivo	Postagem	Autor	Situação
Informações Básicas do Projeto	PB_INFORMAÇÕES_BÁSICAS_DO_PROJETO_658811.pdf	26/04/2016 10:32:51		Aceito
Outros	CARTA_RESPOSTA_CEP.pdf	26/04/2016 10:32:12	Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites	Aceito
TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência	TCLE_readequado.pdf	26/04/2016 10:31:13	Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites	Aceito
Projeto Detalhado / Brochura Investigador	Projeto_readequado.pdf	26/04/2016 10:30:32	Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites	Aceito
Folha de Rosto	folha_rosto.pdf	04/02/2016 10:01:12	Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites	Aceito

Situação do Parecer:

Aprovado

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
Bairro: Barão Geraldo **CEP:** 13.083-887
UF: SP **Município:** CAMPINAS
Telefone: (19)3521-8936 **Fax:** (19)3521-7187 **E-mail:** cep@fcm.unicamp.br



Continuação do Parecer: 1.537.787

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

CAMPINAS, 10 de Maio de 2016

Assinado por:
Renata Maria dos Santos Celeghini
(Coordenador)

Endereço: Rua Tessália Vieira de Camargo, 126
Bairro: Barão Geraldo **CEP:** 13.083-887
UF: SP **Município:** CAMPINAS
Telefone: (19)3521-8936 **Fax:** (19)3521-7187 **E-mail:** cep@fcm.unicamp.br

ANEXO 3 – Curvas obtidas na análise no Rapid Visco Analyser (RVA) das farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro referentes ao Artigo 4

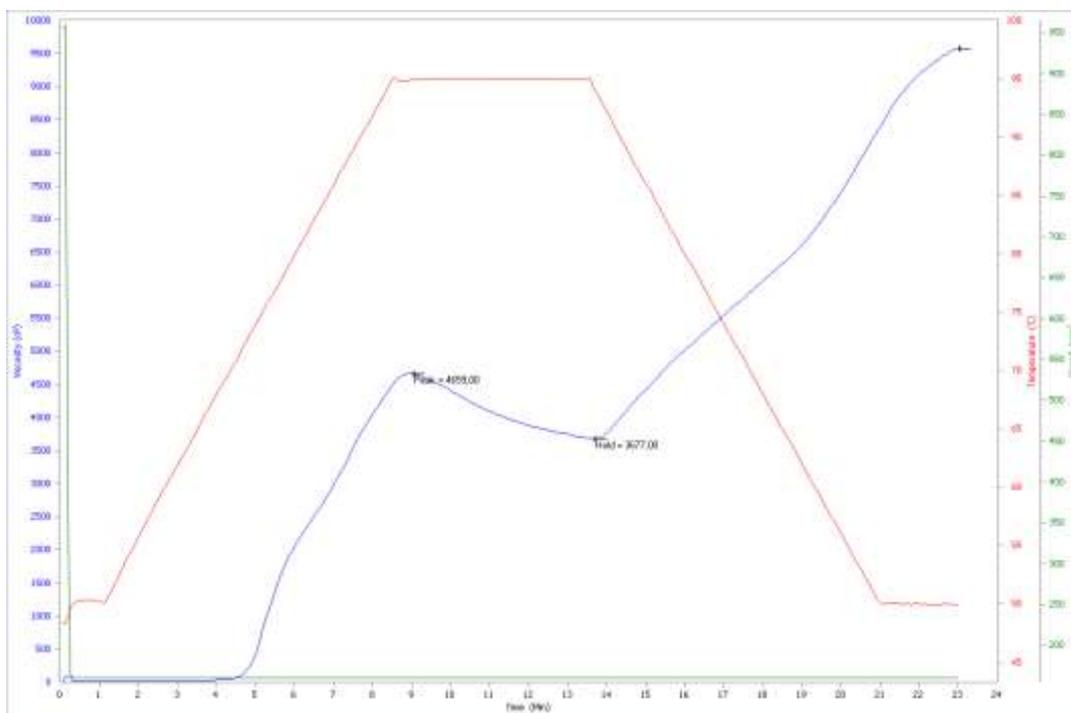


Figura 1 – Perfil viscoamilográfico da farinha de trigo sarraceno refinada.

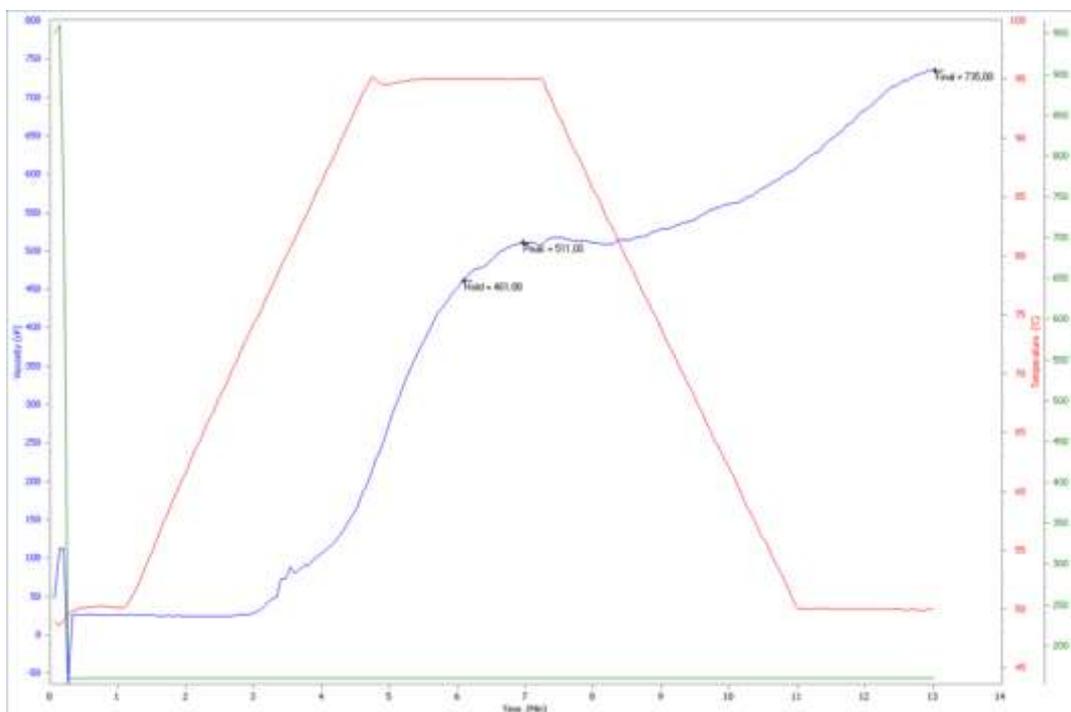


Figura 2 – Perfil viscoamilográfico da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.

ANEXO 4 – Curvas obtidas na análise no MixolabTM das farinhas de trigo sarraceno refinada e de grão inteiro referentes ao Artigo 4

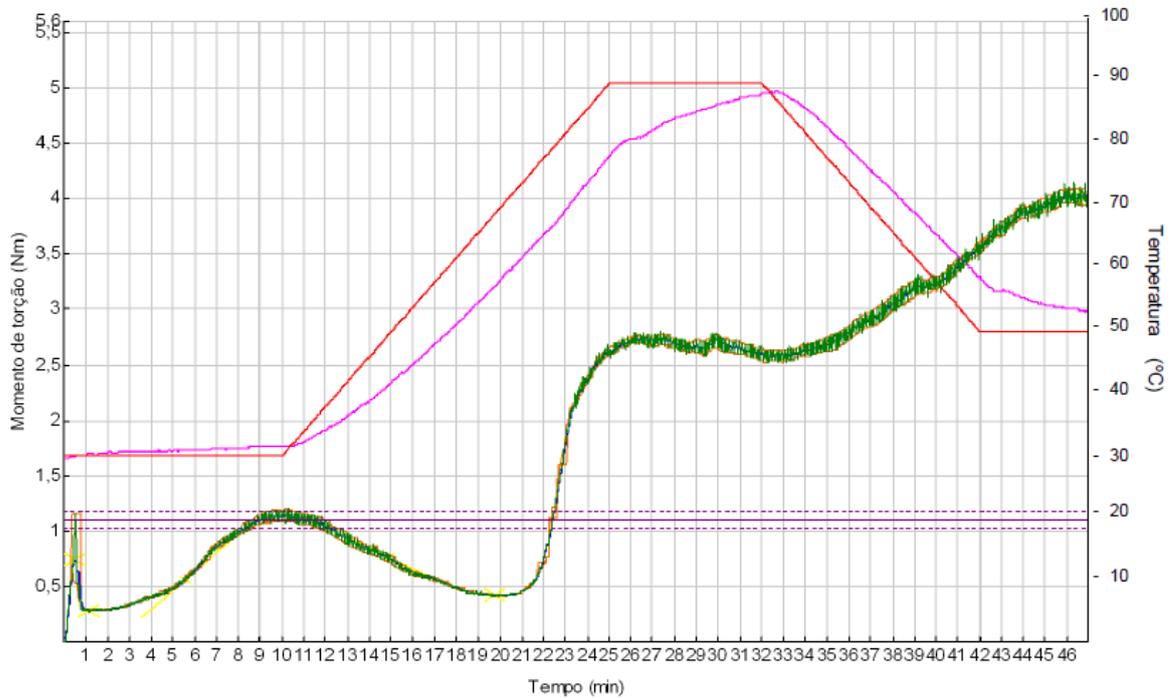


Figura 1 – Perfil termomecânico no MixolabTM da farinha de trigo sarraceno refinada.

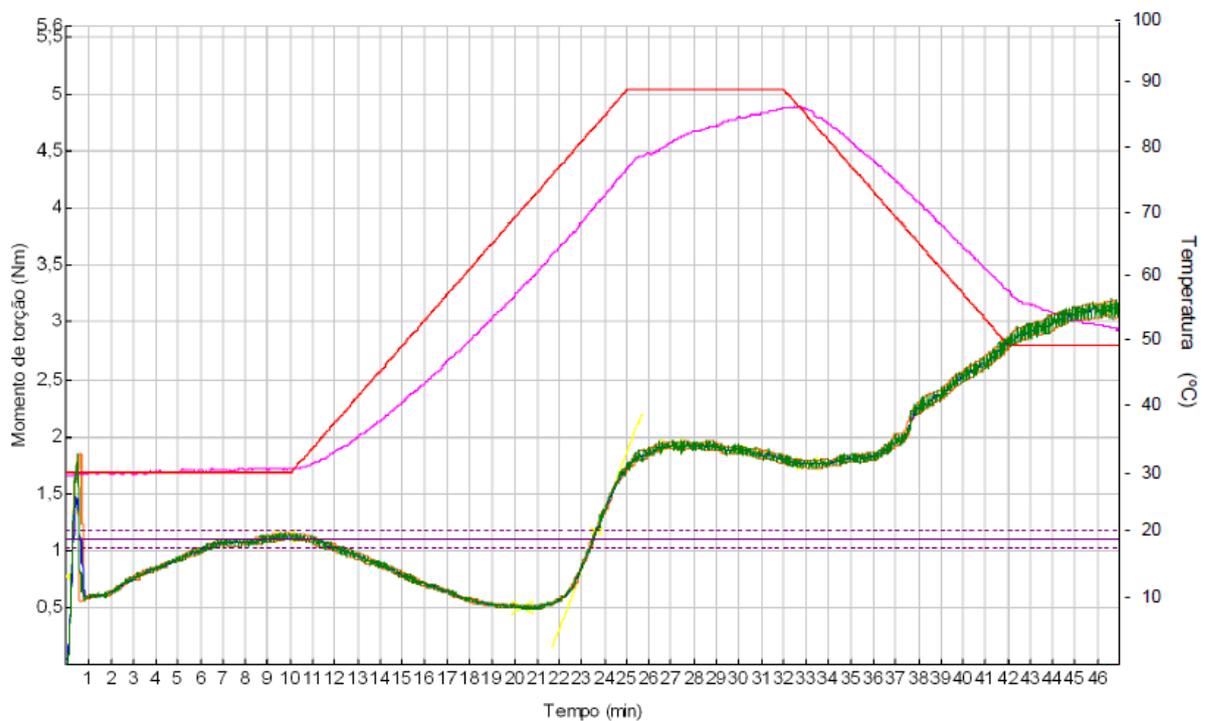


Figura 2 – Perfil termomecânico no MixolabTM da farinha de trigo sarraceno de grão inteiro.