



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolates - Cereal Chocotec

LUCIANA BATISTA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA FARINHA DE GIRASSOL NAS
PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE BISCOITO TIPO COOKIES**

CAMPINAS

2021

LUCIANA BATISTA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA FARINHA DE GIRASSOL NAS
PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE BISCOITO TIPO COOKIES**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Tecnologia de Alimentos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia
de Alimentos.*

Aluno: Luciana Batista

Orientador: Profa. Dra. Mitie Sonia
Sadahira

Co-orientador: Dra. Elizabeth Harumi
Nabeshima

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna
Luciana Batista e orientada pela Prof(a). Dr(a). Mitie Sonia Sadahira.

**CAMPINAS
2021**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO ITAL

B333e Batista, Luciana.

Estudo da utilização da farinha de girassol nas propriedades tecnológicas de biscoito tipo cookies. Luciana Batista / Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2021.

89 f.

Orientação: Dra. Mitie Sonia Sadahira.

Coorientação: Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima.

1. *Helianthus annuus* L. 2. Ácido clorogênico. 3. RVA. 4. *Time lapse*.
I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital). Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate (Cereal Chocotec). II. Batista, Luciana. III. Título.

Título em inglês: Study of application sunflower meal in cookies technological properties

Key-words: *Helianthus annuus* L.; chlorogenic acid; RVA; time lapse

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora: Profa. Dra. Mitie Sônia Sadahira (orientadora), Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima (coorientadora), Prof. Dr. Manoel Soares Soares Júnior, Dra. Carla Léa de Camargo Vianna Cruz.

Data da Defesa: 30 / 03 / 2021

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Luciana Batista aprovada pela Comissão Julgadora em 30/03/2021.

Profa. Dra. Mitie Sonia Sadahira
ITAL / Cereal Chocotec - (Presidente)

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima
ITAL / Cereal Chocotec - (co-orientadora)

Dra. Carla Léa de Camargo Vianna Cruz
ITAL / Cereal Chocotec (Titular)

Prof. Dr. Manoel Soares Soares Júnior
<Universidade Federal de Goiás - UFG> (Titular)

Profa. Dra. Maria Teresa Bertholdo Pacheco
ITAL / CCQA (Suplente)

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha querida avó, Francisca
de Sousa Batista (*In memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe pelo incentivo, apoio incondicional e por todo esforço ao longo da minha vida. Agradeço ao Fábio Lieira por todo amor e dedicação ao longo de todos esses anos.

À minha orientadora, Profa Dra Mitie Sadahira, por todos os ensinamentos e suporte. À Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima, minha coorientadora, por toda ajuda, incentivo e por sempre acompanhar ativamente as atividades. À banca examinadora, Dra. Carla Lea de Camargo Vianna Cruz, Dr. Manoel Soares Soares Júnior e Profa. Dra. Maria Teresa Bertholdo Pacheco, pelas atenção e sugestões de melhorias.

Agradeço à Elaine Souza, do Fruthotec / ITAL, pelo empenho e disposição em ajudar com as análises de cor dos biscoitos. À Raquel Souza, do CETEA /ITAL, pelo auxílio com as análises de FT-IR. Agradeço à Juliana Teramoto do Instituto Agrônômico (IAC) pelo suporte na realização da análise de composição da farinha de girassol. À secretária da pós-graduação, Elenice Ferreira, pela gentileza e por sempre atender minhas solicitações prontamente.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) pela oportunidade de aprimoramento e formação profissional. Agradeço também à CAPES pela concessão da bolsa e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelas instalações do Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI).

Aos meus colegas da turma de 2018 por todas as experiências compartilhadas. Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos do pH, da umidade e da adição de pectina (P) nas propriedades tecnológicas de biscoitos tipo *cookies* preparados com farinha de girassol (FG), devido às suas propriedades emulsificantes. Quatro tipos de *cookies* foram preparados: com adição da dispersão de FG sem ajuste de pH, FG com pH ajustado para 3, FG-P (15:1) sem ajuste de pH e FG-P (15:1) com pH 3, cada tipo de *cookie* foi submetido a dois tempos de assamento (4 e 8 minutos). A fotografia tipo *time lapse* foi utilizada para registrar todas as mudanças geométricas dos *cookies* durante o assamento e obter dados como o diâmetro, espessura, além do *onset*, *set time* e taxa de espalhamento dos *cookies*. Considerando os *cookies* submetidos ao mesmo tempo de assamento, não foi observada diferença de umidade, porém a atividade de água variou significativamente em função da variação de pH. O pH também influenciou a dureza, adesividade e elasticidade das massas, conseqüentemente, influenciou a dureza dos *cookies*. O maior pico de viscosidade foi atingido pela massa com FG-P com pH 3, que também apresentou a menor tendência à retrogradação. Além desses parâmetros, o volume específico também foi medido e variou em função da alteração de pH, sendo os *cookies* sem ajuste de pH os que apresentaram os maiores valores. A análise de cor foi realizada e observou-se o desenvolvimento de pigmentos verdes para os *cookies* sem ajuste de pH e assados por 4 minutos, esse comportamento não foi observado para os *cookies* assados por 8 minutos. Conclui-se que os *cookies* com pH 3 apresentaram menor tendência à retrogradação e ficaram mais macios. Além da textura, o pH 3 também apresentou efeito positivo na cor dos *cookies* assados por 4 minutos, impedindo a oxidação do ácido clorogênico. Entretanto, o ajuste de pH reduziu a taxa de espalhamento dos *cookies*, além do diâmetro, espessura e volume específico. A baixa umidade foi um fator decisivo que evitou o desenvolvimento da cor verde mesmo em meios alcalinos. Portanto, conclui-se que o pH e tempo de assamento (umidade) exercem grande influência nas propriedades tecnológicas dos *cookies*, em contrapartida, a pectina não altera as características dos *cookies*. A farinha de girassol é uma alternativa potencial na indústria de alimentos,

atualmente considerada como subproduto, pode ter valor agregado e diversificar os ingredientes tradicionais.

Palavras chave: *Helianthus annuus L.*; ácido clorogênico; RVA; *time lapse*

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effects of pH, moisture and addition of pectin (P) on technological properties of cookies prepared with sunflower flour, due to emulsifying properties. Four type of cookies were prepared: with addition of FG dispersion without pH adjustment, FG with pH adjusted to 3, FG-P (15:1) without pH adjustment and FG-P (15:1) pH 3, each kind of cookie was submitted to two baking times (4 and 8 minutes). Time-lapse photography was used to record all geometric changes of cookies during the baking time, such as diameter, thickness, onset, set time and spread rate (cm/min). Considering cookies submitted at the same time of baking, no significantly differences was observed in moisture, however, the water activity varied significantly depending on pH. The texture of dough, parameters such as hardness, adhesiveness and elasticity and, consequently, the hardness of cookies after baking were affected by pH. The dough with FG-P pH adjusted to 3 presented the highest viscosity peak and the least tendency of setback. Besides these parameters, specific volume was measured and varied according to pH, where cookies without pH adjustment had the highest specific volumes. The color analysis was carried out and green pigments was observed in cookies without pH adjustment baked for 4 minutes, these pigments was no observed in cookies baked for 8 minutes. Thus, cookies with pH 3 had the least tendency of retrogradation and hardness. Beyond texture, pH 3 had positive effect on color of cookies baked for 4 minutes, preventing chlorogenic acid oxidation. However, pH 3 had negative effect on the spread rate, diameter, thickness and specific volume of cookies. The moisture was a decisive factor, avoiding the green color development, even in alkaline conditions. Therefore it is concluded that ph and baking time have a great influence on the technological properties of cookies, on the other hand, pectin does not alter the characteristics of *cookies*. Sunflower flour is a potential alternative in the food industry, nowadays is a sub-product, but it can have added value and diversify the traditional ingredients.

Key words: *Helianthus annuus L.*; chlorogenic acid; RVA; *time lapse*

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
SUMÁRIO	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo Geral	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Proteínas	6
3.1.1. Emulsões	7
3.1.2. Espumas	9
3.2. Fontes Proteicas	11
3.3. Sementes de Girassol	14
3.3.1. Processamento das Sementes de Girassol	15
3.3.2. Farinha de Girassol	17
3.3.3. Proteínas de Girassol	18
3.4. Compostos Fenólicos	19
3.5. Interação entre Polifenóis e Macromoléculas (Proteínas e Polissacarídeos)	21
3.5.1. Interações Proteínas-Polifenóis	22
3.5.2. Interações Polifenóis-Polissacarídeos	26
3.6. Aplicação de Farinha de Girassol em Alimentos	28
3.7. Biscoitos tipo <i>cookies</i>	29
3.7.1. Ingredientes	30
3.7.1.1. Farinha de Trigo	30
3.7.1.2. Açúcar	32
3.7.1.3. Gordura	32

3.7.1.4. Emulsificantes	33
3.7.1.5. Água	34
3.7.1.6. Sal	34
3.7.1.7. Fermentos	34
3.7.2. Processamento de <i>Cookies</i>	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Materiais.....	38
4.2. Métodos	38
4.2.1. Preparo da dispersão de Farinha de Girassol (FG) e da dispersão de Farinha de Girassol-Pectina (FG-P).....	38
4.2.2. Preparo dos <i>Cookies</i>	39
4.2.3. pH das Massas e <i>Cookies</i>	41
4.2.4. Umidade e Atividade de Água dos <i>Cookies</i>	41
4.2.5. Textura das Massas e <i>Cookies</i>	42
4.2.6. RVA das Dispersões e Massas	43
4.2.7. <i>Time Lapse</i> e Taxa de Espalhamento dos <i>Cookies</i>	43
4.2.8. Volume Específico dos <i>Cookies</i>	43
4.2.9. Cor dos <i>Cookies</i>	44
4.2.10. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FT-IR)	44
4.2.11. Análise Estatística.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. pH, Umidade e Atividade de Água	45
5.2. Textura das Massas e <i>Cookies</i>	48
5.3. RVA das Dispersões e Massas	50
5.4. <i>Time Lapse</i> e Taxa de Espalhamento dos <i>Cookies</i>	52
5.5. Análise de Cor dos <i>Cookies</i>	56
5.6. Espectros FT-IR.....	59

6. CONCLUSÃO.....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos e classificações de biscoitos, os *cookies* representam uma opção versátil de snack. Basicamente, os *cookies* são compostos por açúcar, gordura e farinha de trigo. Contudo, com a crescente demanda dos consumidores por alimentos mais saudáveis e sustentáveis, diversas formulações inovadoras tem sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar o aporte nutricional e/ou tornar a produção menos agressiva ao meio ambiente, além de atender nichos de mercado, como os veganos e população com restrição alimentar, como os alérgicos (AREPALLY et al., 2020; DEVI; KHATKAR, 2016; FASOLIN et al., 2019; MANLEY et al., 1998).

Em *cookies*, os ovos são um ingrediente minoritário, porém apresentam uma importante propriedade funcional, atuando como emulsificantes. Os ovos representam uma fonte de proteína convencional, ou seja, de origem animal. Essa classe de proteína é a mais consumida e difundida, com vasta aplicação na indústria alimentícia devido às suas ricas propriedades funcionais, influenciando fortemente os atributos sensoriais dos alimentos, porém apresentam baixo rendimento e com isso elevam os custos de produção, além de causar um impacto ambiental bastante negativo (AIKING, 2011; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; SUN-WATERHOUSE; ZHAO; WATERHOUSE, 2014).

Dentro desse contexto, as proteínas de origem vegetal são uma alternativa promissora, pois reduzem os impactos ambientais e os custos de produção, além de atingir mercados em ascensão, como a população vegana. No âmbito nutricional, algumas fontes vegetais apresentam alto teor de proteínas e de outros importantes nutrientes, como fibras e agentes antioxidantes. A principal fonte de proteína vegetal são as sementes oleaginosas, até o momento, as proteínas de soja são os ingredientes funcionais de origem vegetal mais utilizados na indústria de alimentos, porém a semente de girassol tem representando uma opção bastante atrativa (AIKING, 2011; FASOLIN et al., 2019; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; MOURE et al., 2006; SUN-WATERHOUSE; ZHAO; WATERHOUSE, 2014).

O óleo de girassol é o principal derivado da semente e seu subproduto é a farinha, a qual é reconhecida por seu alto conteúdo proteico (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007). Apesar de sua rica composição nutricional, a farinha de girassol é quase totalmente destinada a nutrição animal, devido à presença de compostos fenólicos, dentre eles o ácido clorogênico, capaz de alterar as propriedades funcionais, nutricionais e sensoriais do alimento, provocando o surgimento dos pigmentos verdes, limitando sua aplicação (BALANDRÁN-QUINTANA et al., 2019; SOSULSKI, 1979; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Os efeitos do ácido clorogênico em alimentos podem variar de acordo com a matriz alimentar e com as etapas de processamento. Sendo que matrizes com pH neutro, alcalino e altas temperaturas favorecem a oxidação do ácido clorogênico, levando às mudanças sensoriais mais acentuadas, em relação a cor e sabor dos produtos. Uma alternativa para amenizar esses efeitos é o emprego de mecanismos que evitam sua oxidação, como promover sua interação com outros compostos, como polissacarídeos, favorecendo a formação de conjugados mais estáveis capazes de melhorar as propriedades sensoriais, nutricionais e funcionais dos alimentos. A pectina é um polissacarídeo bastante utilizado na indústria de alimentos, devido às suas excelentes propriedades funcionais, como capacidade emulsificante, espumante e geleificante (QUAN et al., 2019; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006).

A aplicação de proteínas de girassol tem sido avaliada, principalmente, em produtos de panificação, com o objetivo de melhorar o teor de proteínas, fibras e, também, por conter importantes propriedades funcionais (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016)

Dentro do contexto mencionado acima é essencial que sejam realizados estudos avaliando os efeitos da farinha de girassol em alimentos, com o objetivo de diversificar as matrizes alimentares, adequar as tendências e demandas do mercado e agregar valor aos subprodutos da indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKING, H. Future protein supply. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 112-120, 2011.

AREPALLY D.; REDDY, R., S.; GOSWAMI, K., DATTA, K. Biscuit baking: A review. **LWT – Food Science and Technology**, v. 131, 109726, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109726>.

BALANDRÁN-QUINTANA, R. R.; WILSON A. M. M.; MONTFORT, G. R. C.; OCAMPO, J. A. H. Plant based proteins. **Proteins: Sustainable source, processing and applications**. Academic Press: London, p. 97-130, 2019.

DEVI A., KHATKAR B. S. Physicochemical, rheological and functional properties of fats and oils in relation to cookie quality: A Review. **Journal Food Science and Technology**, v. 53, p.3633-3641, 2016.

FASOLIN, L. H.; PEREIRA, R. N.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; ANDRADE, C. C. P.; RAMOS, O. L.; VICENTE A. A. Emergent food proteins – Towards sustainability, health and innovation. **Food Research International**, v. 125, 108586, 2019.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; VEREIJKEN, J. M. Review – Sunflower proteins: overview of their physicochemical, structural and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 2173-2191, 2007.

MANLEY D. Biscuit, cookie and cracker manufacturing manuals. **Manual 1: Ingredients**. Woodhead Publishing Limited, England, 82 p., 1998.

MOURE A., SINEIRO J., DOMÍNGUEZ H., PARAJO J. C. Functionality of oilseed protein products: A review. **Food Research International**, v. 39, p. 945-963, 2006.

QUAN, H.; BENJAKULA, S.; SAE-LEAWA, T.; BALANGEC, A., K.; MAQSOOD, S. Protein-polyphenol conjugates: Antioxidant property, functionalities and their applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 507-517, 2019.

SOSULSKI F. Organoleptic and nutritional effects of phenolic compounds on oilseed protein products: a review. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 56, p. 711-715, 1979.

SUN-WATERHOUSE D., ZHAO M., WATERHOUSE G. I. N. Protein modification during ingredient preparation and food processing: Approaches to improve food processability and nutrition. **Food Bioprocess Technology**, v. 07, p. 1853-1893, 2014.

WILDERMUTH S. R.; YOUNG E. E.; WERE L. M. Chlorogenic acid oxidation and its reaction with sunflower proteins to form green-colored complexes. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.00, p. 1-14, 2016.

WILLATS W. G. T., KNOX J. P., MIKKELSEN J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97-104, 2006.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos do pH, da umidade e da adição de pectina nas propriedades tecnológicas de biscoitos tipo *cookies* preparados com farinha de girassol (FG), subproduto da indústria alimentícia, rica em proteínas de origem vegetal.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar a influência das variáveis pH e presença de pectina nas propriedades reológicas e textura das massas de *cookies*.
- Avaliar os efeitos da aplicação da dispersão de farinha de girassol ou dispersão farinha de girassol-pectina em diferentes pHs (acima e abaixo do ponto isoelétrico da proteína de girassol) e avaliar diferentes níveis de umidades (diferentes tempos de assamento) nas características físicas, físico-químicas e de textura de *cookies*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Proteínas

Proteínas são polímeros altamente complexos responsáveis pela manutenção dos sistemas biológicos, garantindo o funcionamento correto do organismo. Tais polímeros são compostos por aminoácidos e podem variar em relação ao tipo e sequência de aminoácidos, estrutura (primária, secundária, terciária ou quaternária), organização estrutural (globular ou fibrosa) e composição. Sendo assim, as moléculas de proteína podem ser bastante distintas, e tais variações conferem a cada molécula características químicas e físicas específicas, impactando diretamente em sua funcionalidade e desempenho durante o processamento, armazenamento e consumo (DAMODARAN, 2008; RODRIGUES; COELHO; CARVALHO, 2012).

Além das variações na estrutura das moléculas, a funcionalidade da proteína também é governada de acordo com sua origem (animal ou vegetal), método de extração, condições ambientais e de processamento (pH, temperatura, força iônica), além de características intrínsecas, como sua solubilidade, ponto isoelétrico, susceptibilidade a desnaturação, distribuição das cargas elétricas, habilidade de interação com outras moléculas e balanço da porção hidrofóbica e hidrofílica (CORREDIG; YOUNG; DALSGAARD, 2020; DAY, 2013; SÁ; MORENO; CARCIOFI, 2020)

Proteínas desempenham um papel primordial na indústria de alimentos, não apenas no âmbito nutricional, onde são essenciais, mas também do ponto de vista tecnológico devido à suas ricas propriedades funcionais, as quais estão fortemente relacionadas a qualidade e aos atributos sensoriais do produto final, determinando sua aceitação (CORREDIG; YOUNG; DALSGAARD, 2020; DICKINSON, 2013; WEDER; BELITZ, 2003).

Os alimentos processados representam um sistema complexo composto por diferentes ingredientes, como água, gordura, açúcares e outros componentes de baixo peso molecular e as proteínas representam um de seus principais agentes estruturantes, onde encontram-se dispersos outros grupos, como cristais de gordura, bolhas de ar, gotículas de emulsão, entre outros.

Durante o processamento, os ingredientes e todos os seus componentes, macro e micronutrientes, podem ou não interagir entre si. A natureza e a força de tais interações, impactam diretamente, porém de diferentes modos e intensidades, nos aspectos sensoriais e nutricionais do produto final, como textura, reologia, solubilidade, estabilidade, sabor, aparência e biodisponibilidade (DAY; GOLDING, 2016; DICKINSON, 2012).

Geralmente, os alimentos processados são estruturados na forma de dispersões, emulsões ou espumas. No entanto, em situações onde alguns de seus componentes não interagem, forma-se um sistema heterogêneo, que favorece a separação de fases, principalmente em emulsões. Tal fenômeno é indesejável, no entanto, pode ser evitado através da aplicação de agentes emulsificantes e estabilizantes. Dentro desse contexto, as proteínas têm grande importância e relevância (DICKINSON, 2015).

3.1.1. Emulsões

Emulsões consistem em dispersões coloidais entre dois líquidos imiscíveis (DAY; GOLDING, 2016). As emulsões podem ser de dois tipos: emulsão óleo em água ou emulsão água em óleo, em ambas uma fase líquida está dispersa, na forma de micropartículas ou gotículas, em outra fase líquida contínua. Na emulsão tipo óleo em água, o óleo está disperso em fase contínua aquosa, o principal exemplo deste tipo de emulsão é a maionese. A emulsão água em óleo, a água está dispersa em fase contínua oleosa, a margarina é um exemplo deste sistema (DAMODARAN, 2005).

Proteínas são capazes de estabilizar emulsões, no entanto, para serem eficientes devem apresentar algumas características específicas, como cargas elétricas balanceadas, boa solubilidade em água, conformação estável, porção polar e apolar e superfície ativa (MCCLEMENTS; JAFARI, 2018) As emulsões alimentares são termodinamicamente instáveis devido ao seu caráter liofóbico, ou seja, há pouca afinidade entre a fase contínua e a fase dispersa, elevando a tensão interfacial e favorecendo a desestabilização sistema e consequente separação de fases (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2019; DAMODARAN, 2005).

A estabilização das emulsões pode ser controlada por meio da adição de agentes emulsificantes, que são moléculas reativas de caráter hidrofóbico e hidrofílico. Existem dois tipos principais de emulsificantes: os de baixo peso molecular, como lecitinas, polisorbatos e mono ou diglicerídeos; e os biopolímeros anfífilicos, como as proteínas. O processo de estabilização das emulsões consiste na adsorção do agente emulsificante na interface óleo/água, onde atuam como tensoativos, reduzindo a tensão superficial entre as fases imiscíveis. Após a adsorção, o emulsificante desenvolve uma rede viscoelástica ao redor das gotículas dispersas, garantindo a estabilização da emulsão a longo prazo (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2019; DICKINSON, 2015).

Os principais fenômenos causados pela desestabilização de emulsões são a cremação, floculação/agregação, coalescência das gotículas e Ostwald ripening, os quais podem ocorrer de maneira independente ou simultânea. Tais fatores estão relacionados a diferença de densidade entre as fases, interação entre as partículas e propriedades viscoelásticas do agente tensoativo surfactante (McCLEMENTS, 2018; WALSTRA; VLIET, 2008).

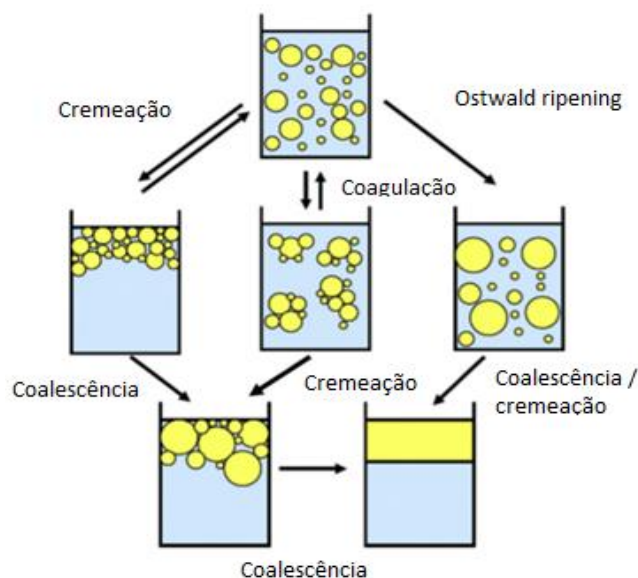


Figura 1: Processos de desestabilização de emulsões

Fonte: YAMASHITA, MIYAHARA, SAKAMOTO, 2017

Cremação é o fenômeno que causa a separação das fases contínua e dispersa, devido a diferença de densidade entre elas. Sendo as gotículas menos

densas que a fase dispersa, a tendência é que se acumulem na superfície da emulsão, no entanto, se as gotículas apresentarem maior densidade que a fase dispersa, elas se acumulam no fundo na emulsão, originando o fenômeno de sedimentação, mais comum em emulsões tipo água em óleo. A flocculação consiste na associação das partículas dispersas que são mantidas próximas por um longo período, e, então, interagem entre si, formando agregações. Emulsões flocculadas favorecem a coalescência, ou seja, as gotículas que estão agregadas tendem a se fundir e formar gotículas de tamanho maior. Ostwald ripening pode ocorrer em emulsões óleo em água, onde as gotículas menores se difundem solubilizam nas gotículas maiores, devido a diferença de pressão entre elas, favorecendo a sedimentação ou cremação (DAMODARAN, 2005; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2005(a); MCCLEMENTS, 2009; WALSTRA; VLIET, 2008)

O fenômeno de flocculação tende a ser pouco intenso nos casos em que as emulsões são mantidas por forças atrativas fracas, como Van der Waals, enquanto que forças atrativas fortes (estéricas e eletrostáticas) resultam em grandes agregados. Na maioria dos casos, a flocculação é irreversível, pois ocorre em resposta a variações de pH e temperatura. O processo de coalescência também é irreversível, visto que causa ruptura do filme da fase contínua que mantém as gotículas separadas. No entanto, o fenômeno de cremação pode ser reversível, por meio da aplicação de agitação (DAMODARAN, 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

3.1.2. Espumas

Espumas podem ser definidas como dispersões, onde uma fase gasosa, está dispersa em uma fase líquida contínua, formando estruturas celulares fechadas. Espumas não se formam de modo espontâneo e requerem energia para que o gás seja disperso na fase líquida, produzindo as bolhas de ar e, então formando a espuma. Como são termodinamicamente instáveis, agentes tensoativos criam uma interface entre as fases, formando um filme ao redor das bolhas, capaz de reduzir a tensão superficial entre as fases e favorecendo a incorporação de mais bolhas (HILL; EASTOE, 2017; WEDER; BELITZ, 2003).

Espumas apresentam características desejáveis devido a sua baixa densidade, alto volume e por apresentar comportamento sólido ou líquido.

Alimentos como chantilly, sorvetes, bolos, mousses e *marshmallows* são os principais representantes de espumas. Porém, são termodinamicamente instáveis e tendem a se separar mediante a gravidade e forças de Wan der Walls. A instabilidade de espumas se deve principalmente aos fenômenos de coalescência, desproporção e drenagem de líquido, fatores que afetam diretamente a estrutura e o comportamento sensorial do produto (DAMODARAN, 2005; HILL; EASTOE, 2017).

As bolhas de ar são envolvidas por um filme viscoelástico e tensoativo, no entanto, quando as bolhas tendem a ficar muito próximas, devido a forças capilares e de gravidade, inicia-se o processo de drenagem de líquidos. Esse fenômeno pode ser evitado pelo aumento da viscosidade do meio, adição de agentes tensoativos e pelo incremento da pressão de ruptura, que está associada a formação de um gradiente de pressão osmótica entre a fase continua e a fase dispersa, à medida que duas bolhas de ar se aproximam. Em resposta a drenagem de líquido, ocorre a coalescência, que rompe o filme entre as bolhas provocando a fusão entre elas, fenômeno que provoca a redução da quantidade de bolhas de ar, contudo, aumenta o tamanho dessas bolhas (DAMODARAN 2005; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2005(b); WALSTRA; VLIET, 2008).

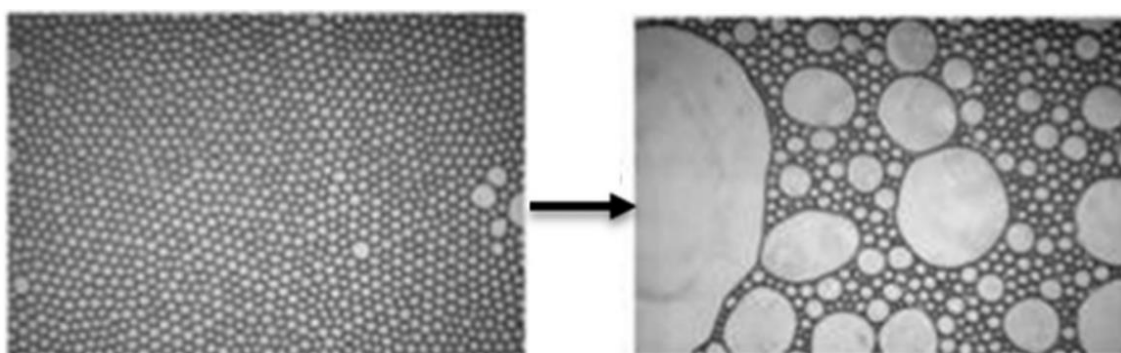


Figura 2: Fenômeno de coalescência da espuma

Fonte: HILL, EASTOE; 2017

A desproporção, também conhecida como maturação de *Ostwald*, se refere ao processo de encolhimento ou expansão das bolhas devido a difusão gasosa. Esse fenômeno consiste na difusão de ar das bolhas pequenas para as bolhas grandes. Desta forma, as pequenas bolhas tendem a diminuir ou desaparecer, enquanto as bolhas grandes se expandem. Este fenômeno ocorre

devido a diferença de pressão, que é maior nas bolhas pequenas (DAMODARAN 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

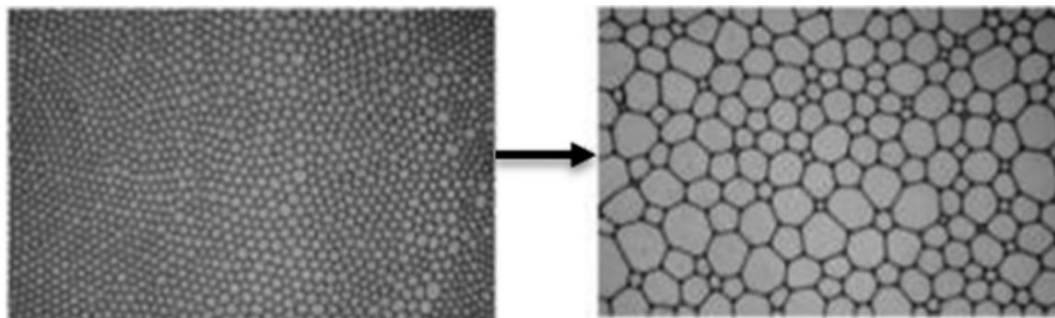


Figura 3: Desestabilização de espumas pelo fenômeno de desproporção ou maturação de Ostwald.

Fonte: HILL; EASTOE, 2017

3.2. Fontes Proteicas

Devido ao crescimento populacional, estima-se que até 2050 a demanda por alimentos deve aumentar 70% e a população mundial deve atingir a marca de 10 bilhões de pessoas. Dessa forma, a indústria de alimentos e a sociedade devem passar por momentos de transição e adaptação, tornando a produção mais sustentável, poupando os recursos naturais, diversificando as matrizes alimentares, explorando fontes alternativas de nutrientes, reduzindo o desperdício e a geração de resíduos (AIKING, 2011; SÁ; MORENO; CARCIOFI, 2020).

Além do desafio de aumentar a produção de alimentos em larga escala, é fato que o consumidor está cada vez mais preocupado em manter uma dieta mais saudável e que garanta o bem-estar animal e a sustentabilidade da produção. DE VRIES et (2018) apontaram os três pilares que direcionam a inovação dentro da cadeia de produção de alimentos, dentre eles está o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado e destinados a nichos de mercado, desenvolvimento de produtos saudáveis e de bem estar, além da produção de alta eficiência, a fim de reduzir custos e maximizar a rentabilidade. Neste contexto de inovação e *insights* de consumidor, as proteínas têm importância indiscutível, devido aos impactos nutricionais e ambiental que podem causar. Por isso, o emprego de fontes alternativas e tecnologias

inovadoras e sustentáveis são essenciais para atender os desafios de mercado (FASOLIN et al., 2019)

As proteínas mais difundidas e consumidas, são de origem animal, no entanto, apresentam baixo rendimento e com isso elevam os custos de produção, além de causar um impacto ambiental bastante significativo. Em contrapartida, as proteínas de origem vegetal, são uma alternativa promissora para reduzir os custos de produção, tornando os seus derivados mais acessíveis, além de atingir nichos de mercado, como a crescente população vegana, vegetariana e flexitariana (AIKING, 2011; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; SUN-WATERHOUSE; ZHAO; WATERHOUSE, 2014).

Do ponto de vista ambiental, a produção de proteína animal é totalmente insustentável. Para a obtenção de proteína animal é necessário um consumo de água 100 vezes maior e uma área de cultivo 90% maior do que é requerido para a produção da mesma quantidade de proteína de origem vegetal, trazendo como consequência altos índices de poluição, estresse hídrico, limitação de áreas, mudanças climáticas e redução da biodiversidade (AIKING, 2011; DAY, 2013).

Atualmente, a maior parte das proteínas de origem vegetal são destinadas a produção de ração animal. Sendo que os animais que consomem essa ração, são responsáveis pela produção de carne, leite e ovos, que consistem nas principais fontes de proteína animal. O processo que converte a proteína vegetal em proteína animal para consumo humano é bastante ineficiente, apresentando um rendimento de apenas 15%, resultando, então, em 85% de desperdício (AIKING, 2011; DAY, 2013).

Considerando os aspectos nutricionais, sementes, vegetais e leguminosas representam não somente uma fonte alternativa de proteína, mas também são fontes de vitaminas, minerais, fibras e agentes antioxidantes e anti-inflamatórios. Contudo, já está estabelecido que as proteínas de fontes animais são de alta qualidade e nutricionalmente completas, enquanto proteínas de origem vegetal são, geralmente, deficientes em aminoácidos sulfurados, que são considerados essenciais, além da presença de alguns fatores antinutricionais, baixa digestibilidade e biodisponibilidade. Dessa forma, a suplementação com

outras fontes proteicas pode ser uma boa alternativa para atingir a qualidade nutricional desejada. As propriedades das proteínas são governadas pela sequência e composição de aminoácidos, porém, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para tornar qualquer proteína viável para aplicação em alimentos e consumo humano (FASOLIN et al., 2019; MOURE et al., 2006; SUN-WATERHOUSE; ZHAO; WATERHOUSE, 2014).

Segundo Moure et al. (2006), proteínas de fontes oleaginosas são importantes para a dieta humana do ponto de vista nutricional, além de estarem associadas a melhoras na microbiota intestinal e redução dos níveis de diabetes tipo 2 e doenças cardiovasculares (FASOLIN et al., 2019). Do ponto de vista tecnológico, as proteínas vegetais são subutilizadas, pois estão associadas a alterações indesejáveis nos atributos sensoriais dos alimentos, como sabor e textura, além de apresentar propriedades funcionais limitadas (ALVES; TAVARES, 2019; DAY, 2013). No entanto, devido à crescente demanda por aplicação dessas proteínas, diversos estudos têm sido realizados a fim de determinar e explorar suas particularidades e propriedades funcionais, como solubilidade, hidrofobicidade, capacidade de interação com água ou óleo, ação emulsificante ou espumante, além de avaliar como o processo de extração dessas proteínas pode modificar tais características (FASOLIN et al., 2019). Contudo, de maneira geral, pode-se dizer que fatores sociais, culturais, econômicos e a falta de conhecimentos sobre a proteína vegetal são os principais fatores que dificultam a substituição da proteína animal (AIKING, 2011).

A principal fonte de proteína vegetal são as sementes oleaginosas, e culturas como soja, amendoim e girassol representam uma boa alternativa. Até o momento, a proteína de soja é o ingrediente funcional de origem vegetal mais utilizado na indústria de alimentos. Porém, a semente de girassol é bastante relevante visto que sua cultura é amplamente distribuída e adaptada, além de ser comum na rotação de culturas, trazendo benefícios ao solo e ao meio ambiente, e ainda, resultar em subprodutos de alto valor comercial, como o óleo de girassol (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; EMBRAPA 2018).

3.3. Sementes de Girassol

A produção mundial de girassol na safra 2020/21, deve se aproximar de 50 milhões de toneladas. Na safra 2019/20 a produção chegou a superar 54 milhões de toneladas, de acordo com informações do *United States Department of Agriculture* (USDA). Em relação a produção de óleo e farinha de girassol, para a safra 2020/21 estima-se produção de 19 e 22 milhões de toneladas, respectivamente (USDA, 2021).

No Brasil, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), para a safra 2020/2021 espera-se uma produção de cerca de 50 mil toneladas, valor inferior a safra 2019/2021, cuja produção foi de 74,9 mil toneladas. Contudo espera-se uma maior produtividade por hectare (CONAB, 2021).

O girassol é uma dicotiledônia anual, pertencente a espécie *Helianthus annuus L.*, e representa a 5ª principal cultura de oleaginosas do mundo, atrás da produção de soja, colza, algodão e amendoim, respectivamente, com importante papel no desenvolvimento econômico. Embora seja nativa da América do Norte, as sementes de girassol são cultivadas em todos os continentes, pois são altamente adaptadas a diversos climas, sendo que Ucrânia, Rússia e Argentina são os três maiores produtores (CASTRO; LEITE, 2018; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; SEILER; GULYA, 2015).

Geralmente as dimensões das sementes de girassol variam de 7 a 25 mm de comprimento, de 4 a 13 mm de largura, pesam de 40 a 400 mg e se classificam em dois tipos principais: oleosas e não oleosas. Aproximadamente 90% da produção se refere as sementes oleosas, as quais apresentam casca fina bastante aderida ao miolo, dificultando o descascamento, sua composição apresenta de 25-30% de óleo, por isso são destinadas a produção deste insumo e seus derivados. Menos de 10% da produção total se encaixa no grupo das não oleosas, as quais apresentam casca listrada e grossa, permitindo total descascamento, e que são destinadas a produção de snacks e nutrição animal. Uma parcela minoritária restante se destina a produção de ornamentos (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2005a; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007).

Pelo fato de ser uma cultura abundante, mas principalmente pelo alto teor de proteínas, baixos níveis de fatores antinutricionais e de compostos alergênicos, as sementes de girassol são particularmente atrativas. Cerca de 30-50% da composição centesimal das sementes de girassol são proteínas, dentre elas as principais são as globulinas, seguidas das albuminas e, em menor quantidade as glutelinas e prolinas. Porém, o baixo teor de lisina, aminoácido essencial, determinante para a qualidade nutricional de proteínas e a presença significativa de compostos fenólicos (1-4%) são fatores limitantes para a aplicação e disseminação dessa proteína na indústria de alimentos e justificam sua maior aplicação na nutrição animal (BALANDRÁN-QUINTANA et al., 2019; SOSULSKI, 1979; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

3.3.1. Processamento das Sementes de Girassol

O principal objetivo do processamento da semente de girassol é a extração de seu óleo, o qual representa coproduto mais importante desta semente. O óleo de girassol é diferenciado e de alta qualidade, porque possui coloração clara, sabor suave e ainda conter ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico e linoleico, que são benéficos à saúde. Existem basicamente dois tipos de óleo de girassol: tradicional ou com alto teor de ácido oleico. O óleo de girassol tradicional contém, aproximadamente, 70% de ácido linoleico e 20% de ácido oleico. O óleo de girassol alto oleico, contém entre 80-90% deste ácido graxo, que por ser monoinsaturado é considerado saudável, além de apresentar alta estabilidade oxidativa, quase 10 vezes mais que o óleo tradicional, e com isso é capaz de estender o shelf life e longevidade do óleo de fritura (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; SEILER; GULYA, 2015; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

O processo de extração de óleo da semente de girassol é relativamente simples e ocorre por dois métodos principais: método de prensagem ou por prensagem mais adição de solventes. O método de prensagem consiste em aplicar alta pressão sobre a semente para separar o óleo da fração sólida, atingindo um rendimento de aproximadamente 25%. Já no segundo método se extrai a maior fração do óleo das sementes, por prensagem e na sequência, realiza-se a extração por solventes para retirar o restante do óleo que ficou retido

na fração sólida. Por este último processo apresentar maior rendimento e o óleo de girassol ter um valor econômico bastante relevante, é o mais utilizado globalmente (CLEF; KEMPER, 2015).

Para ambos os métodos, as etapas iniciais do processamento são as mesmas: as sementes passam por um pré tratamento de limpeza para remoção dos resíduos da colheita. Após o armazenamento, são lavadas para remover as sujidades que ainda ficaram aderidas e, então, seguem para a etapa de descascamento, onde a casca é total ou parcialmente removida. Em alguns processos, a semente descascada segue diretamente para a etapa de cozimento, onde a estrutura celular é rompida e o óleo é mais facilmente extraído, porém, em algumas plantas a semente é previamente triturada e floculada com o objeto de reduzir o tamanho das partículas e a distância entre o centro e a superfície dos flocos, aumentando o rendimento do processo de extração. Do processo de prensagem obtem-se o óleo bruto e a torta, que ainda contem 17 – 20% de óleo, o qual é removido através de solventes. Os solventes geralmente são uma mistura de hidrocarbonetos, e entram em contato com a semente preparada removendo o óleo por dissolução e difusão, formando a miscela e o resíduo sólido torrado e dessolvatado consiste no farelo. A miscela passa pelo processo de destilação para recuperação do solvente. O farelo passa pode ser moido formando a farinha de girassol (CLEF; KLEMPER, 2015; KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014).

A ***Erro! Fonte de referência não encontrada.*** Figura 4 apresenta o fluxograma de processamento da semente de girassol e obtenção de seus principais derivados.

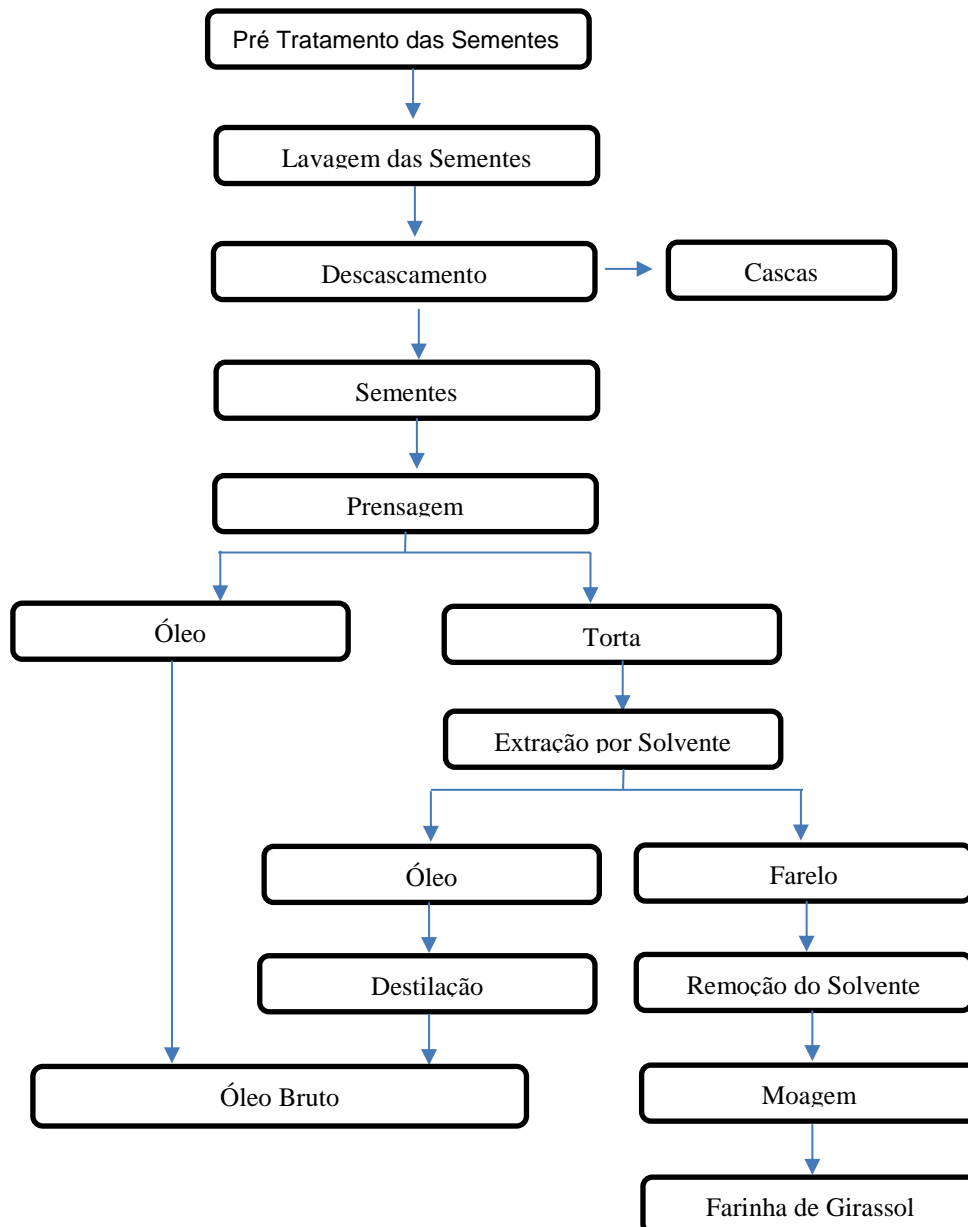


Figura 4: Fluxograma do processamento das sementes de girassol, obtenção do óleo e da farinha de girassol

Fonte: Adaptado de CLEF; KLEMPER, 2015; KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014

3.3.2. Farinha de Girassol

A farinha representa o principal subproduto do processamento das sementes de girassol, é reconhecida pelo alto conteúdo proteico, além da presença de fibras, minerais e polifenóis, no entanto, é primordialmente destinada a nutrição animal (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007).

A composição nutricional da farinha varia de acordo com o método de obtenção, tipo de semente, grau de descascamento, além de fatores extrínsecos como clima e solo. O conteúdo proteico da farinha de girassol pode variar de 27-63%, os compostos fenólicos variam de 1-5% e de 1-5,6% o teor de óleo, considerando base seca. O método de extração por solvente, assim como maior grau de descascamento da semente, resultam em uma farinha com maior conteúdo proteico, quando comparado a farinha obtida por sementes menos descascadas e pelo processo de prensagem (CLEF; KEMPER, 2015; LOMASCOLO et al., 2012; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

A farinha de girassol pode ser considerada nutricionalmente rica, apesar do baixo teor do aminoácido lisina, essa característica pode ser revertida através de sua aplicação em misturas de farinhas de cereais ricos em lisinas. Representa uma excelente fonte de cálcio, fósforo, vitaminas do complexo B, e ainda, apresenta baixo conteúdo de fatores antinutricionais, como inibidores de tripsina, compostos cianogênicos e glicosinolatos (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; CLEF; KEMPER, 2015; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016;).

3.3.3. Proteínas de Girassol

Cerca de 30-50% da composição centesimal das sementes de girassol são proteínas, as quais são nutricionalmente equilibradas, exceto pelo baixo teor de lisina, aminoácido essencial, determinante para a qualidade nutricional de proteínas, e a presença significativa de compostos fenólicos (1-4%) são fatores limitantes para a maior aplicação e disseminação dessa proteína na indústria de alimentos, justificando sua vasta aplicação na nutrição animal (BALANDRÁN-QUINTANA et al., 2019; SOSULSKI, 1979; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

As proteínas de girassol são compostas principalmente por globulinas (40-90%), também conhecidas como globulinas 11S ou helianthininas, seguidas das albuminas (10-30%), denominadas como albuminas 2S (SFAs), e, em menor quantidade as glutelinas e prolinas. As proteínas de girassol são subdivididas em três grupos principais: participação no metabolismo, funções estruturais e proteínas de armazenamento, as quais representam quase 85% da fração

proteica, e servem como fonte de nitrogênio para a semente durante a etapa de germinação (GONZÁLEZ-PEREZ, 2015).

A helianthinina é um oligômero, com 6 subunidades heterogêneas, e peso molecular de 300-350 kDa, sua estabilidade estrutural é fortemente dependente de condições extrínsecas como pH, temperatura e força iônica. As albuminas têm peso molecular entre 10-18 kDa, e ponto isoelétrico próximo a 8,8 e, de modo geral, são altamente estáveis sob variações extremas de pH e temperatura, mantendo sua estrutura nativa mesmo acima de 100°C. SFAs são solúveis mesmo em amplas faixas de pH e força iônica. Em contraste com esse comportamento, as helianthininas em meios de alta força iônica são praticamente insolúveis com pH < 5. A redução da solubilidade em pH 3 quando comparado ao pH 7, por exemplo, se deve a desnaturação e dissociação da proteína (GONZALEZ-PEREZ; VEREIJKEN, 2007).

As proteínas de girassol têm baixa capacidade de formação de gel, quando comparadas a outras proteínas de origem vegetal, como a soja por exemplo. Essa característica se deve ao fato de que para formar gel é necessário que a proteína sofra desnaturação, agregação e precipitação, respectivamente. No entanto, sabe-se que essas proteínas, são estáveis sob aquecimento e requerem temperaturas acima de 100°C para desnaturar, por isso formam estruturas irregulares, de alta viscosidade e com aparência semelhante a espumas. No entanto, tem mostrado propriedades emulsificantes desejáveis, com desempenho similar ou superior às proteínas de soja, as quais já são mais conhecidas e aplicadas na indústria de alimentos. As propriedades funcionais podem ser melhoradas significativamente mediante tratamentos enzimáticos, elevando sua solubilidade e atividade superficial (GONZALEZ-PEREZ; VEREIJKEN, 2007).

3.4. Compostos Fenólicos

Compostos fenólicos são metabólitos secundários naturalmente presentes em grandes quantidades em vegetais. São exemplos de compostos fenólicos, os fenóis, ácidos fenólicos, flavonóides, cumarinas, lignanas, ligninas e taninos. Devido à sua diversidade estrutural, essas moléculas podem desempenhar variadas funções fisiológicas nas plantas, como atividade

antioxidante, melhoria da pigmentação, proteção contra luz UV, entre outros. Em alimentos, os compostos fenólicos não são muito desejáveis, visto que comprometem a cor, sabor (conferem amargor e adstringência) e estabilidade dos produtos (NACZK; SHAHIDI, 2004).

Os subprodutos obtidos do processo de extração de óleo da semente de girassol, se destacam pelo alto teor de compostos fenólicos, aproximadamente, 1-4% da massa total. A ocorrência em quantidades elevadas destes compostos compromete a qualidade da proteína de girassol, reduzindo sua digestibilidade e promovendo propriedades funcionais indesejáveis (WEISZ; KAMMERER; CARLE, 2009).

Dentre os principais compostos fenólicos presentes na farinha de girassol, destaca-se o ácido clorogênico (ACG), representando cerca de 70% dos compostos fenólicos presentes neste produto. A molécula de ácido clorogênico, de maneira geral, é formada pela esterificação do ácido caféico com o ácido quínico. No entanto, apresenta diversos isômeros, sendo o isômero ácido 5-cafeoilquínico o mais comum. Durante o aquecimento, sua deposição é favorecida, embora não seja tóxico é responsável por alterações indesejáveis nos aspectos nutricionais e sensoriais dos alimentos, conforme descrito anteriormente (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; SAEED; CHERYAN, 1989; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Tendo em vista os inconvenientes provocados pela presença do ácido clorogênico, foram desenvolvidas metodologias para se obter concentrados proteicos com baixo teor de compostos fenólicos, porém em nenhuma delas, obteve-se remoção total destes compostos. No entanto, sabe-se, de acordo com estudos anteriores, que as condições de processo e extração são mais decisivas para o desenvolvimento da coloração verde do que a quantidade em que os compostos fenólicos estão presentes (SALGADO et al., 2012). Um possível mecanismo para a formação de pigmentos verdes ocorre por meio dimerização do ácido clorogênico, que em seguida, se oxida originando as quinonas, as quais reagem com os grupos reativos primários, como aminas, e por meio de uma reação nucleofílica perdem moléculas de água para, então, formar derivados de

trihidroxi benzacridina (TBA), responsáveis pela pigmentação. Outra teoria aponta que TBA e isômeros são produtos da oxidação enzimática ou processamento do ácido clorogênico em meio alcalino. O pH é fator decisivo para o desenvolvimento do pigmento, sendo que o pH 9 favorece as interações e o pH neutro não possibilita interações iônicas entre os anéis aromáticos das quinonas e os grupos amino positivamente carregados. (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Apesar do efeito sensorial negativo, esses compostos também podem ser desejáveis, visto que são ricos em propriedades nutraceuticas, antioxidantes, auxiliam na prevenção de doenças e retardam o envelhecimento. Dessa forma, manter os compostos fenólicos nos alimentos vem se tornando uma tendência (KEPPLER; SCHWARS; GOOT, 2020; SALGADO et al., 2012).

3.5. Interação entre Polifenóis e Macromoléculas (Proteínas e Polissacarídeos)

Ingredientes de origem vegetal são compostos por diferentes classes de moléculas, como polifenóis, proteínas e polissacarídeos, as quais não interagem entre si, quando estão em sua matriz de origem. Contudo, durante o processamento dos alimentos, devido ao rompimento dos tecidos, as moléculas tem suas estruturas modificadas e por meio de interações químicas e físicas, adquirem novas funcionalidades e desencadeiam diversos fenômenos, como oxidação, adsorção, solubilização e migração, influenciando diretamente nos aspectos nutricionais e organolépticos dos alimentos (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012).

A mistura de proteínas, polifenóis e polissacarídeos podem induzir interações capazes de influenciar e provocar alterações benéficas as propriedades reológicas e tecnológicas dos alimentos. Dentre as melhorias funcionais destaca-se o aumento da solubilidade, maior estabilidade conformacional, além de favorecer a formação e estabilização de géis, espumas e emulsões. As interações desempenham um papel importante na estrutura e estabilidade de alimentos processados, mas também é capaz de alterar o perfil nutricional e sensorial desses alimentos de modo negativo, na maioria das vezes.

Dessa forma, controlar e manipular a interação entre tais macromoléculas, é um fator determinante para o desenvolvimento de novos processos e aplicações (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012; QUAN et al., 2019; ZHANG; SUN; LI, 2019).

As interações proteínas-polifenóis e polissacarídeos-polifenóis podem ocorrer de maneira reversível ou irreversível. Ligações não covalentes, como ligações de hidrogênio, hidrofóbicas e forças de *van der Waals*, representam interações fracas e de baixa especificidade, as quais podem facilmente ser revertidas. Ligações covalentes são fortes, altamente específicas e de alta estabilidade, por isso podem ser classificadas como irreversíveis (GENTILE, 2020; LE BOURVELLEC; RENARD, 2012).

3.5.1. Interações Proteínas-Polifenóis

Interações entre compostos fenólicos e proteínas são comuns na natureza. Os compostos fenólicos podem interagir com as proteínas por ligações covalentes ou não covalentes, conforme descrito acima.

A oxidação pode ocorrer sob condições alcalinas, presença de oxigênio, aquecimento ou na presença da enzima polifenol oxidase. O produto desta reação são as quinonas, que são moléculas altamente reativas, que se polimerizam podendo se ligar a grupos reativos das proteínas, como aminoácidos, por exemplo, ou, então, podem sofrer diversas reações de condensação com outras quinonas, formando pigmentos escuros. Quando as quinonas interagem com as proteínas formam-se adutos, que podem sofrer mais reações de oxidação até que se formem agregados proteínas-polifenóis (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; KEPPLER; SCHWARS; GOOT, 2020).

Os grupos fenólicos são reconhecidos por sua capacidade de doar íons de hidrogênio e formar ligações de hidrogênio com os grupos C=O das proteínas. As ligações de hidrogênio também podem ser formadas pelas associações entre os grupos OH dos compostos fenólicos e os grupos hidroxila (-OH) e amina (-NH₂) das proteínas. Além das ligações de hidrogênio, ligações hidrofóbicas também podem caracterizar a interação entre proteínas e polifenóis, onde os aminoácidos hidrofóbicos interagem diretamente com os anéis aromáticos de

caráter não polar dos polifenóis. As interações iônicas são menos representativas para esse tipo de interação, porém podem ocorrer devido a interação entre os aminoácidos positivamente carregados e os grupos hidroxilas com cargas negativas dos polifenóis (QUAN et al., 2019).

A **Figura 5 Erro! Fonte de referência não encontrada** ilustra as principais interações não covalentes entre proteínas e polifenóis.

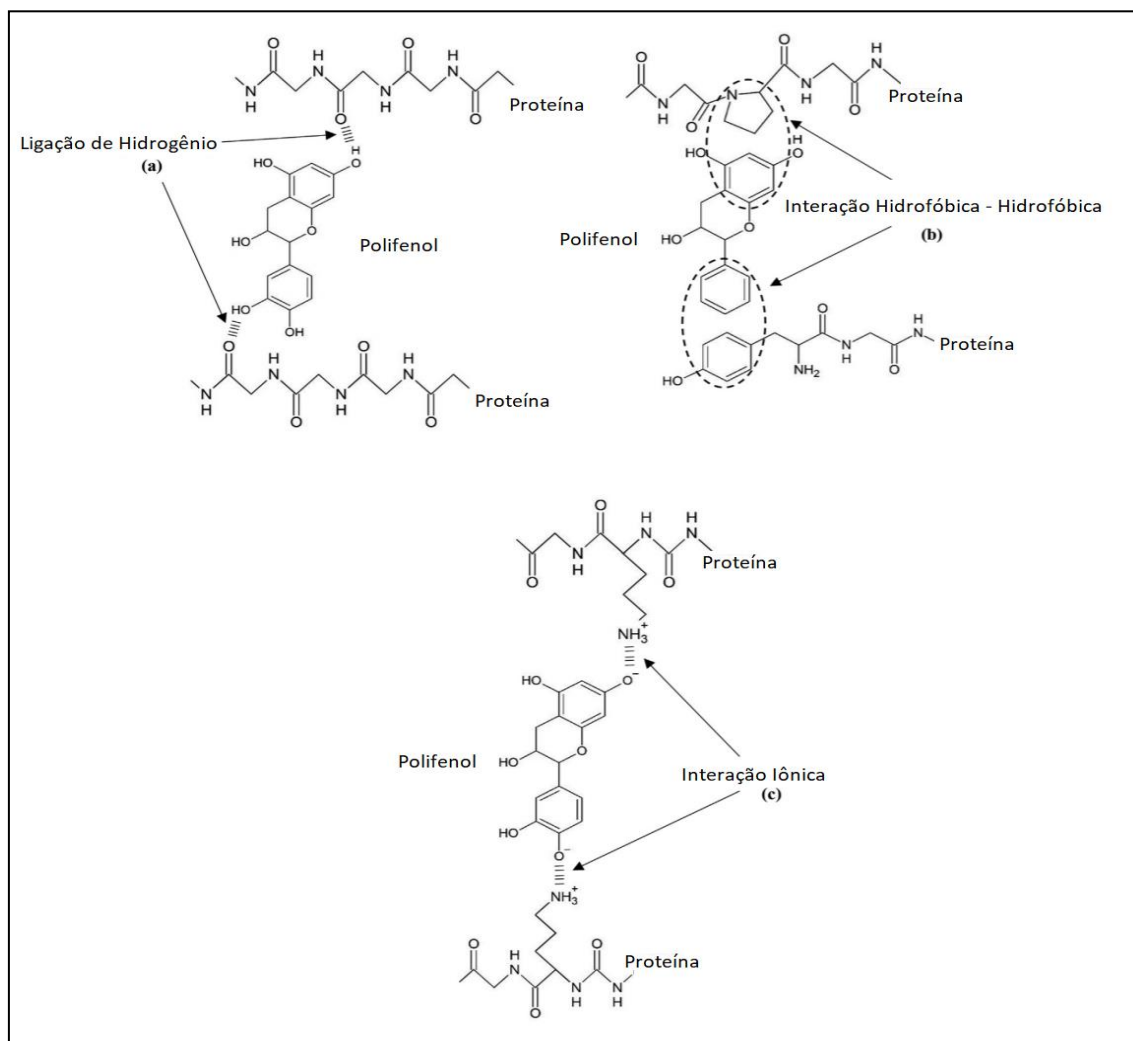


Figura 5: Ligações não covalentes não enzimáticas entre proteínas e polifenóis; (a) ligações de hidrogênio; (b) ligações hidrofóbicas; (c) ligações iônicas

Fonte: QUAN et al., 2019

As ligações covalentes entre proteínas e polifenóis podem ocorrer de forma enzimática ou não enzimática, conforme a *Figura 6*. Em ambos os métodos, os compostos fenólicos sofrem oxidação (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012; QUAN et al., 2019).

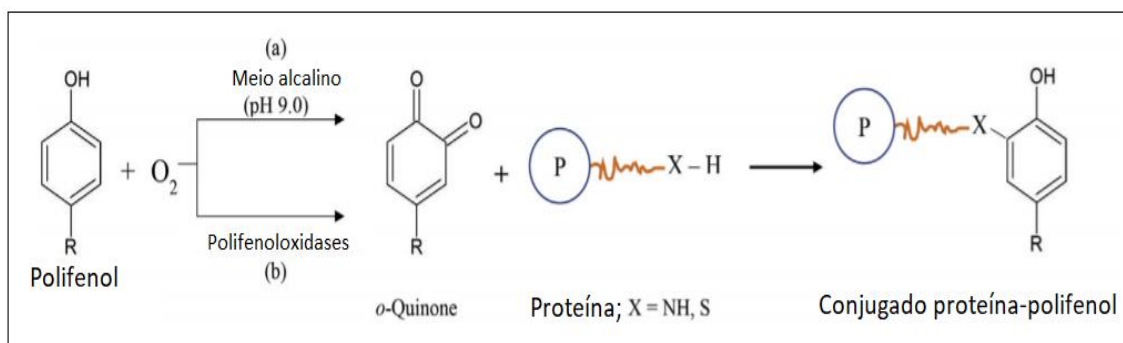


Figura 6: Formação do conjugado proteína-polifenol por ligações covalentes: (a) método não enzimático (meio alcalino); (b) método enzimático

Fonte: Adaptado de QUAR et al., 2019

Para o método não enzimático, as reações alcalinas são as mais comuns. Polifenóis são facilmente oxidados em meios alcalinos (pH 9), e na presença de oxigênio formam semi quinonas, as quais se rearranjam e formam os radicais quinonas. Esses radicais são altamente reativos e interagem com resíduos nucleofílicos das moléculas de proteínas, formando ligações covalentes entre proteínas e polifenóis (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012; QUAN et al., 2019).

Além das reações em meio alcalino, uma forma alternativa para promover as reações não enzimáticas é empregar radicais livres, ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio como agentes redutores para iniciar a reação. Inicialmente, aminoácidos são oxidados pelos radicais hidroxila, gerados por reações de redução. Os radicais presentes nas moléculas de proteínas reagem com os polifenóis formando os conjugados. Essas interações podem ocorrer a temperatura ambiente, o que pode ser um diferencial, pois não favorece a decomposição dos antioxidantes presentes nos compostos fenólicos. Dessa forma, os conjugados proteínas-polifenóis obtidos pelo método dos radicais livres apresentam maior capacidade antioxidante do que os conjugados proteínas-polifenóis formados por reações alcalinas (QUAN et al., 2019).

As reações enzimáticas de polifenóis necessitam de 3 fatores essenciais: presença de oxigênio, compostos fenólicos e uma enzima catalisadora da classe polifenoloxidase. A primeira etapa da reação é a hidroxilação dos monofenóis em σ -difenois e, em seguida, os σ -difenois são oxidados e se formam as σ -quinonas, essas reações são catalisadas pela enzima monofenolase e difenoloxidase, respectivamente. Devido à alta reatividade das quinonas, elas rapidamente reagem com os resíduos nucleofílicos dos aminoácidos que compõem as proteínas, promovendo a formação do conjugado proteínas-polifenóis. O método enzimático é altamente específico, sustentável, porém tem custo elevado (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012; QUAN et al., 2019).

Os fatores extrínsecos, relacionados as condições de processo, além de fatores intrínsecos das proteínas e polifenóis determinam a forma com que essas moléculas interagem (ligações covalentes ou não covalentes) e, então, governam as características e funcionalidades do conjugado formado (ADRAR et al., 2019).

Aquecimento, dentro de uma faixa específica para cada classe de proteínas, pode deixar os sítios reativos mais expostos favorecendo as interações com os polifenóis. Altas temperaturas favorecem as ligações não covalentes e as ligações covalentes. O ácido caféico pode interagir com alguns aminoácidos (lisina, tirosina e triptofano) das proteínas heliantinas por ligações iônicas ou de hidrogênio entre 10-45°C. A interação entre ácido clorogênico e proteínas das sementes de girassol, via ligações de hidrogênio, reduz consideravelmente quando a temperatura varia de 30-55°C (QUAN et al., 2019).

Os conjugados proteínas-polifenóis podem ser formados em uma ampla faixa de pH (4 - 10). Contudo, diversos estudos sugerem que proteínas globulares se ligam com polifenóis da classe dos taninos preferencialmente em faixas de pH mais ácidas. Abaixo do pH 7, as proteínas tendem a sofrer dissociação, deixando seus sítios de reação disponíveis para interagir com os polifenóis via interações eletrostáticas. O pH alcalino, pH > 7, favorece as reações não enzimáticas. O pH influencia fortemente a conformação das proteínas e estrutura dos polifenóis, por isso é um parâmetro decisivo para as interações entre essas moléculas (QUAN et al., 2019).

Os compostos fenólicos variam em relação a peso molecular, hidroxilação, metilação e hidrogenação, fatores que interferem em sua capacidade de interação com as proteínas. Altos níveis de metilação e hidrogenação estão relacionados a redução da afinidade dos polifenóis com algumas proteínas, enquanto que altos níveis de hidroxilação e alto peso molecular foram apontados como facilitadores na formação dos conjugados. Para as proteínas os parâmetros mais decisivos para a formação dos conjugados são a composição de aminoácidos, hidrofobicidade, composição, cargas iônicas e ponto isoelétrico (pI). (ADRAR et al., 2019; QUAN et al., 2019).

A interação entre proteína e ácido clorogênico está associada à redução da solubilidade e digestibilidade da proteína, além de variação nas propriedades organolépticas, estabilidade, sabor fortemente adstringente e, principalmente, formação de pigmentos escuros. A coloração verde escura característica em produtos à base de farinha de girassol está associada a oxidação não enzimática dos compostos fenólicos, que estão presentes em quantidades bastante elevadas nestas sementes, principalmente quando comparadas com a soja, amendoim, ervilha, entre outras leguminosas (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

3.5.2. Interações Polifenóis-Polissacarídeos

De acordo com Le Bourvellec e Renard (2012), existem poucos estudos descrevendo as interações entre polifenóis e polissacarídeos. Os mecanismos de interação, através de ligações não covalentes, podem ser os mesmos descritos para proteínas e polifenóis: ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (JAKOBEK, 2015).

As ligações de hidrogênio são formadas entre os grupos hidroxila dos polifenóis e os átomos de hidrogênio das ligações glicosídicas dos polissacarídeos. As características intrínsecas dos polissacarídeos e as condições de processo (pH, tipo de solvente, temperatura) governam as características e propriedades funcionais do conjugado formado (JAKOBEK, 2015).

Diversos estudos apontam que polifenóis podem interagir com diferentes classes de polissacarídeos, porém com diferentes níveis de afinidade: pectina >> xiloglucanas > amido > celulose. Alguns estudos destacam a potencial capacidade de interação entre polifenóis e a pectina. Essa afinidade pode ser explicada pela capacidade da pectina em formar sítios hidrofóbicos capazes de aprisionar os compostos fenólicos (JAKOBECK, 2015; LE BOURVELLEC; RENARD, 2012).

A pectina é um polissacarídeo aniônico, composta principalmente por unidades de ácido galacturônico mantidos por ligações 1,4- α covalentes, cuja estrutura é bastante complexa. Apresenta importantes propriedades espumantes e emulsificantes, no entanto, é especialmente reconhecida por sua capacidade geleificante, sendo capaz de formar gel em baixas concentrações (< 1%). Devido à tais características funcionais, a pectina é amplamente utilizada na indústria de alimentos, na fabricação de bebidas, geleias, produtos lácteos e carnes processadas (BeMILLER, 2016; CHAN et al., 2017; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006).

Devido à heterogeneidade das moléculas de pectina, estas podem ser classificadas de acordo com seu grau de metilação (DM), parâmetro que afeta diretamente sua capacidade de geleificação, tensão superficial e formação de emulsão. A maioria das pectinas obtidas por processos industriais são de alto grau de metilação (HMP), as quais podem passar por tratamentos ácidos, alcalinos ou enzimáticos de desesterificação e se tornar pectina de baixo grau de metilação (LMP) (CHAN et al., 2017).

Além das características dos polissacarídeos, as características dos polifenóis também definem a intensidade e o tipo de interações entre essas moléculas, definindo as características e funcionalidades do complexo formado. Contudo é perceptível que o padrão das ligações entre polifenóis e polissacarídeos é bastante similar as interações entre polifenóis e proteínas (LE BOURVELLEC; RENARD, 2012).

3.6. Aplicação de Farinha de Girassol em Alimentos

Apesar de sua rica composição, a produção de farinha de girassol é quase totalmente destinada a nutrição animal. Na indústria de alimentos o uso deste ingrediente é limitado, pois, durante o processamento e armazenamento pode ocorrer a desnaturação proteica, comprometendo suas propriedades funcionais, além da formação de pigmento verde, oriundo do processo de oxidação do ácido clorogênico (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Com base nestas características que promovem efeitos indesejáveis, métodos alternativos para a obtenção de isolados e concentrados proteicos com teores reduzidos de ACG tem sido avaliados. Além do método de extração, manipular condições de processo, como manter o meio ácido, pH próximo ou abaixo do pI das proteínas, representam uma estratégia para evitar o desenvolvimento dos pigmentos verdes, além de ser favorável para a formação de complexos eletrostáticos, que podem contribuir para melhorar a performance das proteínas em espumas, emulsões e géis, devido à combinação das características dos biopolímeros (SCHMITT et al., 1998; SCHMITT; TURGEON, 2011).

Além deste fator, sua deficiência em lisina, aminoácido essencial, compromete sua função nutricional, devendo ser suplementada com outra proteína rica neste aminoácido (WEISZ; KAMMEREN; CARLE, 2009). Contudo, a proteína de girassol, é livre de grande parte dos compostos alergênicos que estão presentes em outras proteínas de origem vegetal, além de não ser uma planta geneticamente modificada, como a soja, por exemplo (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

A aplicação de proteínas de girassol tem sido avaliada, principalmente, em produtos de panificação, com objetivo de elevar os índices de proteínas, fibras e melhorar as propriedades funcionais da massa. Em testes sensoriais que avaliaram a textura, aparência, sabor, cor e aceitabilidade geral, macarrão e biscoito, tiveram maior aceitação. Todavia, a adição deste ingrediente, deve ocorrer em baixa concentração, até 10%, com o objetivo de se evitar alterações

significativas na coloração do alimento, contanto que este fator não comprometa a aceitação do produto (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

3.7. Biscoitos tipo *cookies*

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), biscoitos ou bolachas são produtos obtidos pela mistura de farinha (s), amido (s) e/ou fécula (s) com outros ingredientes, e, depois são submetidos ao processo de amassamento e cocção, podendo ser fermentados ou não. Os biscoitos podem apresentar cobertura, recheio, formato e textura variados (BRASIL, 2005).

De acordo com a Associação Brasileira de Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães e Bolos Industrializados (ABIMAPI), o biscoito é um alimento que está presente em 99,7% dos lares brasileiros, e no ano de 2019 movimentou quase 20 bilhões de reais no mercado interno (ABIMAPI, 2020).

Os biscoitos são produtos de panificação obtidos a partir de três ingredientes essenciais: farinha, açúcar e gordura. São caracterizados pelo baixo teor de umidade, normalmente menos que 4%, fator determinante para a manutenção de sua longa vida de prateleira (MANLEY, 1998).

Os biscoitos se enquadram em quatro categorias: *crackers*, *hard ou semi sweet*, *short dough* e *cookies*, os quais variam em relação as suas formulações e processamento. Essas variáveis influenciam na quantidade de ingredientes, modo de preparo e mistura dos ingredientes, moldagem e forneamento, fatores que influenciam diretamente seus parâmetros sensoriais, como formato, tamanho, textura, sabor e aparência (Davidson, 2019). No entanto, de acordo com a classificação realizada por Manley (1998), mesmo com esta vasta gama de produtos (biscoitos tipo *cookies*, maizena, recheados, wafer, *cream cracker*, entre outros), existem, basicamente, apenas dois tipos de massa que originam os diferentes biscoitos. Este autor, classifica as massas de biscoitos como do tipo mole ou dura, dependendo da quantidade de água necessária para sua elaboração.

Os *cookies* são biscoitos assados, a base de cereais, caracterizados pelo baixo nível de umidade e alto teor de açúcar e gordura, além de seu formato

redondo e achatado, característico. Devido à sua composição, baixo teor de água e alto nível de açúcar, o desenvolvimento do glúten é limitado, resultando em uma massa pouco elástica e extensível, o que é desejável para biscoitos, pois não reduz de tamanho após a laminação (MORAES et al., 2010; TIREKI, 2008; YENER, 2008).

Cookies são produtos populares, que independente de sua origem, composição e sabor são consumidos mundialmente por todas as classes sociais. O fato de ser um alimento de conveniência, pronto para consumo, custo acessível, apresentar grande diversidade de sabores e longa vida útil tornam este produto bastante atrativo ao consumidor (DEVI; KHATKAR, 2016).

3.7.1. Ingredientes

Além da formulação e de todas as condições e etapas de processamento, a qualidade e características intrínsecas dos ingredientes utilizados são essenciais para determinar o tamanho e as características sensoriais do produto final (textura, aparência, cor e sabor, fatores que influenciam diretamente na aceitação do produto por parte dos consumidores (DEVI; KHATKAR, 2016; MAACHE-REZZOUG et al., 1998).

Além dos ingredientes essenciais (farinha de trigo, açúcar e gordura), os *cookies* também podem ser compostos por outros ingredientes, como ovos, água, sal, fermento químico, leite, confeitos, aromas e outros aditivos dependendo da formulação (SYKES; DAVIDSON, 2020; TIREKI, 2008).

3.7.1.1. Farinha de Trigo

Do ponto de vista tecnológico, a farinha de trigo desempenha papel primordial em *cookies*, pois afeta a viscosidade da massa e influencia a textura, sabor e aparência do produto acabado (INDRANI; RAO, 2008).

O principal ingrediente dos biscoitos é a farinha de trigo, a qual é composta por carboidratos, proteínas, gordura, em menores proporções fibras, cinzas e traços de vitaminas e minerais, sendo comum o enriquecimento das farinhas com alguns desses micronutrientes. Destaca-se que a composição da

farinha de trigo é um parâmetro fundamental, pois determina sua funcionalidade (SYKES; DAVIDSON, 2020).

A porcentagem de proteína que compõe a farinha de trigo indica sua força. Por exemplo, alto teor de proteína (10-12%) caracteriza uma farinha de trigo forte, extensível, em contrapartida, baixo teor de proteína (7-9%) indica uma farinha fraca, ideal para massas macias de receitas com alto teor de gordura (MORAES et al., 2010; SYKES, DAVIDSON, 2020).

Em sua composição, a farinha de trigo apresenta gliadina e glutelina, as quais são proteínas formadoras de glúten. O glúten forma uma rede que torna a massa elástica, extensível e, então, mais resistente. Contudo, seu desenvolvimento depende da farinha de trigo utilizada, formulação e tempo de mistura durante o processamento do biscoito. No caso de *cookies*, a rede de glúten deve ser pouco desenvolvida, por isso, é desejável o uso de farinha de trigo de baixo conteúdo proteico, de partículas pequenas e de baixa capacidade de retenção de água. Além disso, o alto teor de gordura inibe a hidratação das proteínas e o curto tempo de batimento, dificultam a estruturação da rede de glúten, caracterizando um *cookie* de melhor qualidade e aceitação, principalmente em relação a textura e diâmetro dos biscoitos (MORAES et al., 2010; SYKES, DAVIDSON, 2020).

Além das proteínas, os grânulos de amido, compostos por aproximadamente, 25% de amilose e 75% de amilopectina, também são importantes componentes da farinha de trigo, sendo capazes de absorver água e inchar, aumentando a viscosidade durante o aquecimento. No entanto, se o aquecimento for demasiado, os grânulos se rompem e liberam amilose e na etapa de resfriamento, as moléculas do amido tendem a se reassociar, voltando ao estado inicial, formando a estrutura de um gel. Devido ao elevado teor de açúcar e gordura e baixo teor de umidade na massa de biscoito, a gelatinização do amido, ocorre em taxas reduzidas, conferindo textura menos viscosa e mais macia (SYKES; DAVIDSON, 2020; TANHEHCO; NG, 2008; WADE, 1988).

3.7.1.2. Açúcar

O açúcar é um ingrediente essencial para a indústria de biscoitos, desempenhando importante função na melhoria da cor, aparência, textura, aroma e sabor. E pelo fato de reduzir a atividade de água, contribui para a conservação e extensão da vida comercial do produto (LUO et. al., 2019; MORAES et al., 2010).

O açúcar é especialmente reconhecido e utilizado como agente de dulçor, no entanto atua como importante agente de corpo em biscoitos, promovendo uma massa mais aerada. Sob altas temperaturas o açúcar derrete, inibindo a gelatinização do amido e a formação de glúten, originando biscoitos mais tenros e macios. Os cristais de açúcar que não foram derretidos no forneamento, cristalizam e conferem textura crocante, especialmente na superfície dos biscoitos (SYKES, DAVIDSON, 2020).

Existem diversos tipos de açúcares e suas funcionalidades variam de acordo com o tipo e granulometria de suas partículas (KWEON et al., 2009). A sacarose é o tipo de açúcar mais comumente utilizado em biscoitos, devido à alta disponibilidade, baixo custo e boa performance durante o forneamento. A sacarose, em altas temperaturas, sofre hidrólise e passa a ser um açúcar redutor que participa da reação de *Maillard* e caramelização durante o forneamento, promovendo uma superfície crocante e caramelada, além de favorecer o desprendimento de moléculas aromáticas altamente desejáveis e que garantem a aceitação do consumidor (LUO et al., 2019; MAACHE-REZZOUG et al., 1998). No entanto, concentrações muito elevadas deste ingrediente não são desejáveis, visto que podem tornar a massa mais expansível, pegajosa e menos consistente, comprometendo a aparência, textura e sabor, além de reduzir a espessura dos biscoitos e torná-los mais duros e quebradiços (INDRANI; RAO, 2008; MANLEY, 1998; MORAES et al., 2010).

3.7.1.3. Gordura

A gordura é um importante ingrediente para os *cookies*, podendo compor até 60% da massa em algumas formulações. Este ingrediente está associado a biscoitos mais macios e massas menos extensíveis (MORAES et al., 2010).

Geralmente, em cookies, são empregadas gorduras vegetais, obtidas a partir do processo de refino e modificação dos óleos vegetais. São sólidas a temperatura ambiente, porém derretem sob temperatura acima de 37°C, evitando a sensação e textura cerosa durante o consumo (SYKES; DAVIDSON, 2020).

A gordura contribui para diversas propriedades organolépticas, como melhoria da textura, cor, sabor, maciez, *mouthfeel*, aumento do volume, estabilidade, vida comercial do produto, além de sua capacidade de dissolver moléculas lipossolúveis, favorecendo o desprendimento prolongado de compostos aromáticos. Sua função como lubrificante é essencial, pois facilita o processamento e reduz o tempo de mistura. Está relacionada com aumento do diâmetro e redução da espessura dos cookies (INDRANI; RAO, 2008; MORAES et al., 2010).

Em quantidade muito baixa se faz necessária a adição de água para obtenção de uma massa coesa e de consistência macia. Os altos níveis de gordura levam a formação de uma massa pouco densa e bastante aerada (MAACHE-REZZOUG et al. 1998; PAREYT; BRIJS; DELCOUR, 2010; WADE, 1988).

3.7.1.4. Emulsificantes

Emulsificantes, assim como o nome sugere, favorecem a formação e estabilização de emulsões. No caso da formulação de biscoitos, emulsificantes são empregados em dosagens baixas (menores que 2%), devido ao limite determinado por legislação, o que também evita sabor e odor característico, e são classificados como aditivos alimentares. Porém, mesmo em baixas quantidades, os emulsificantes ajudam a espalhar as gotículas de gordura de modo uniforme pela fase contínua (MANLEY, 2011).

São exemplos de emulsificantes a lecitina, mono e diacilglicerídeos, ácidos derivados de monoacilglicerídeos, ésteres de poliglicerol, entre outros. Todavia, a lecitina é o único emulsificante de origem natural, presente em quantidades significativas na gema de ovo e em grãos de soja, são compostas principalmente por fosfolípídeos, os quais tem caráter fortemente polar. São

capazes de facilitar a mistura dos ingredientes e melhorar a maquinabilidade e a textura dos biscoitos (MANLEY, 2011).

Além da propriedade emulsificante, os ovos aumentam o valor nutritivo, melhoram o sabor, aeração da massa, deixam a textura mais macia, e ainda, conferem coloração desejável a superfície do produto, após o forneamento. (PYLER, 1988, citado por INDRANI, RAO, 2008).

3.7.1.5. Água

A água é um ingrediente crucial para a formação da massa. É utilizada para hidratar, solubilizar e/ou dispersar os outros ingredientes, além de promover o desenvolvimento do glúten (CAUVAIN; YOUNG, 2008).

Em biscoitos, a água determina a conformação dos biopolímeros que contribuem para a estrutura da massa, além de interferir na forma como os componentes se ligam. É essencial para determinar o comportamento reológico da massa, onde, em concentrações muito baixas causa desidratação da superfície e em níveis elevados torna a massa frágil e sem consistência. Níveis adequados resultam em massa extensível e biscoitos com baixa espessura (INDRANI; RAO, 2008; MAACHE-REZZOUG et al., 1998).

3.7.1.6. Sal

Este ingrediente é utilizado para acentuar o sabor dos outros ingredientes e conferir sabor característico. O sal é capaz de enrijecer o glúten, tornando a massa mais viscosa e de textura mais firme devido a interação entre as porções hidrofóbicas e hidrofílicas das proteínas. Em biscoitos, recomenda-se o uso de concentrações entre 0,5 e 1% (INDRANI; RAO, 2008).

3.7.1.7. Fermentos

Fermentos são conhecidos principalmente por promover o crescimento e aeração do creme e da massa durante o batimento, resultando em produtos de maior volume e textura desejável. Na produção de biscoito, o fermento químico é o mais utilizado, principalmente o bicarbonato de sódio e o bicarbonato de

amônio, formando um biscoito de massa porosa e crocante (INDRANI; RAO, 2008).

Durante o forneamento o bicarbonato de amônio se decompõe, e seus produtos agem como fermento. Uma importante vantagem é que durante sua decomposição, não são produzidos sais, os quais afetariam a reologia da massa. O bicarbonato de amônio, geralmente, é utilizado apenas em produtos com baixo teor de água, como *cookies* e biscoitos, pois o gás de amônio se dissolve em água, ficando retido e conferindo sabor pungente (MILLER, 2016).

O bicarbonato de sódio é o fermento mais utilizado, devido ao baixo custo, fácil manuseio, não ser tóxico e não deixar sabor residual. Contudo, durante sua decomposição são produzidos sais, os quais afetam negativamente a reologia da massa e, em alguns casos, pode afetar a textura e aparência do produto. Ele é parcialmente decomposto durante o aquecimento e atua liberando dióxido de carbono (INDRANI; RAO, 2008; MILLER, 2016).

3.7.2. Processamento de Cookies

O processamento de cookies consiste nas etapas de mistura de ingredientes, moldagem, forneamento, resfriamento e embalagem (*Figura 7*):

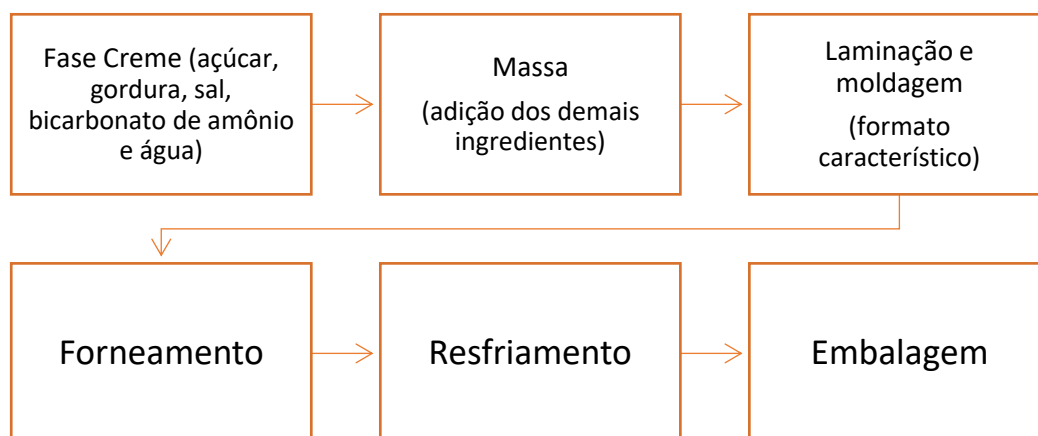


Figura 7: Fluxograma do processamento padrão de cookies

A etapa de mistura dos ingredientes pode ocorrer em duas fases. Na primeira, mistura-se açúcar, gordura, água, sal, emulsificante, aromas e

bicarbonato de amônio até que seja formada uma emulsão cremosa e de consistência adequada. Em seguida, adiciona-se farinha de trigo e bicarbonato de sódio, em baixa velocidade e curto período de tempo, aproximadamente 1 minuto, o que evita a hidratação da farinha e consequente formação do glúten. Diferente deste método, também existe o método “*all in*”, no qual todos os ingredientes são acrescentados e misturados de uma só vez, no entanto, não é comum para *cookies*, podendo causar modificações indesejáveis em suas características sensoriais, como formação de glúten (DAVIDSON, 2019 (b)).

A moldagem dos *cookies* pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do equipamento utilizado, fator crucial para a qualidade da reologia da massa. Basicamente existem três modelos: molde rotativo (*rotary-molded cookies*), corte por arame (*wire-cut cookies*) e máquina de corte (*cutting-machine cookies*), os quais são utilizados dependendo da composição da massa (TIREKI, 2008).

A máquina de corte é, geralmente, utilizada para massas com baixo teor de açúcar e gordura, e teor de água relativamente alto. Neste tipo de massa, todos os ingredientes são, simultaneamente, misturados por um período longo, visto que, neste caso, o desenvolvimento do glúten é desejado, para que a massa possa passar por posterior processo de laminação e não ocorra espalhamento ou modificação do formato do *cookie* (TIREKI, 2008; HOSENEY, 1991).

O equipamento de molde rotativo requer uma massa mais macia, com alto teor de açúcar e gordura e baixo teor de água. Neste equipamento, as massas são comprimidas pelos moldes (rolos) rotativos, e, quando o rolo completa meia volta, a massa deve se soltar, sem que se quebre ou deforme, e seguir para o processo de cocção, onde não deverá se espalhar (HOSENEY, 1991). Neste caso, o desenvolvimento do glúten é indesejado e a formação da massa é dividida em duas etapas: formação do creme e formação da massa.

O corte por arame (*Figura 8*) é o processo de produção de *cookies* mais comum. A massa formada a partir deste equipamento é gordurosa e macia, a mistura dos ingredientes ocorre de forma rápida, pois o desenvolvimento do

glúten é estritamente evitado. Neste equipamento a massa é extrusada através de um orifício e, geralmente, se corta no sentido horizontal com um fio de arame ao atingir o tamanho ou peso adequado. Dessa forma, a massa deve ser suficientemente coesa para se manter unida, porém deve ser facilmente separada com o corte do arame. Durante a cocção os *cookies* podem se espalhar e aumentar o volume (TIREKI, 2008; HOSENEY, 1991).

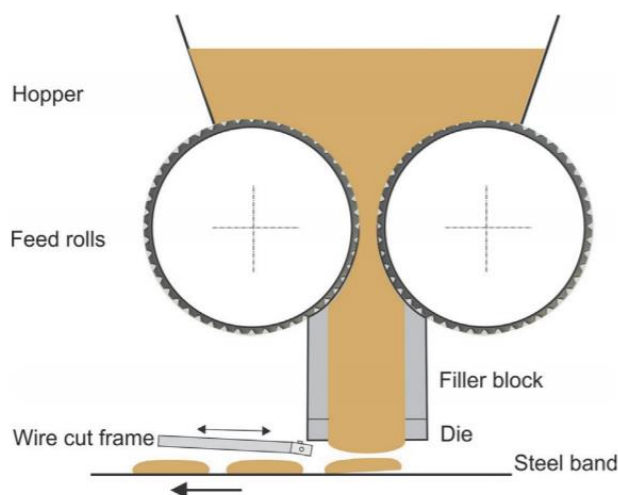


Figura 8: Ilustração do equipamento de corte por arame

Fonte: DAVIDSON, 2019 (c)

Após a moldagem, os *cookies* são assados, onde sofrem alterações no sabor, aparência, maciez e composição química. O assamento ocorre, geralmente, em fornos contínuos, sendo que os modelos mais modernos são subdivididos em zonas e, em cada uma delas, é possível controlar a temperatura e o fluxo de ar. Uma das principais mudanças que ocorrem nos *cookies* é a fusão da gordura na massa, conferindo caráter plástico. A segunda principal mudança é a dissolução do açúcar, conferindo aumento de volume, viscosidade e expansão da massa, porém, pode torná-la pegajosa. As fissuras presentes na superfície dos *cookies* são características destes produtos e, também, ocorrem nesta etapa devido a rápida perda de umidade da superfície, favorecendo a concentração do açúcar, que cristaliza na superfície e, então, provoca o rompimento da superfície durante a expansão da massa (PAULSON; WRIGLEY, 2016; HOSENEY, 1991).

Após o assamento, os *cookies* são resfriados, perdem umidade e podem sofrer alterações nas dimensões. Este processo deve ocorrer em temperatura

ambiente, sendo que em alguns casos é necessário ventilação forçada. Após o resfriamento, os *cookies* são embalados e armazenados. Aguardar os *cookies* esfriarem é essencial, visto que quando saem do forneamento não são firmes o suficiente para suportar o processo de embalagem, o material da embalagem pode encolher e o produto pode se deteriorar durante a estocagem, já que nessas condições a taxa de resfriamento é mais lenta (PAULSON; WRIGLEY, 2016; TIREKI, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A farinha de girassol (2,48% umidade; 28,6% proteína; 44% lipídios) foi adquirida da empresa Veris Óleos Vegetais, localizada na cidade de Vinhedo / SP. A pectina de baixo grau de metilação (GENU Pectin tipo LM CG-22, grau de esterificação 47,2%, massa molecular 90 kDa), gordura de palma (370B) e glucona delta-lactona foram doados por CPKelco (Grossembrode, Alemanha), Agropalma (Limeira, Brasil) e Ashland (Cabreúva, Brasil), respectivamente. A empresa Ingredion (Mogi Guaçu, Brasil) forneceu o xarope de glicose (Excell 1040) e amido modificado (National 75NB). Os outros ingredientes, farinha de trigo, açúcar, fermento químico em pó, bicarbonato de amônio e sal foram adquiridos do comércio local.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo da dispersão de Farinha de Girassol (FG) e da dispersão de Farinha de Girassol-Pectina (FG-P)

As dispersões de farinha de girassol e de farinha de girassol-pectina, foram preparadas nas proporções 1:0 e 15:1 (proteínas da farinha de girassol:pectina), sob duas condições de pH: acima e abaixo do ponto isoelétrico da proteína da farinha de girassol (pI ~ 3). Para o preparo das dispersões FG-P, farinha de girassol e pectina foram manualmente dispersas em água deionizada, à temperatura ambiente, de acordo com as quantidades descritas na *Tabela 1*. Não houve ajuste de pH para as dispersões acima do pI, enquanto para as dispersões abaixo do pI, o pH foi ajustado para 3.0 através da adição de glucona

delta lactona (GDL). Foi utilizado 3g GDL/1 g proteína de FG de acordo com testes preliminares.

4.2.2. Preparo dos Cookies

A formulação (*Tabela 1*) e o modo de preparo (*Figura 9*) dos cookies foram baseados na metodologia 10-50.05 da AACC Approved Methods of Analysis (2010), porém com adaptações.

Tabela 1: Formulações dos cookies com FG (1:0) e FG-P (15:1), com e sem ajuste de pH

	Ingredientes (g/100g)			
	FG	FG-P	FG pH 3	FG-P pH 3
Farinha de trigo	35,66	35,85	33,49	33,65
Açúcar	23,11	23,23	21,70	21,80
Gordura	11,37	11,43	10,68	10,73
Água	10,85	10,90	10,18	10,23
Xarope de glicose	5,86	5,89	5,51	5,53
Farinha de girassol (FG)	7,59	6,97	7,12	6,54
Amido modificado	3,96	3,98	3,72	3,98
Bicarbonato de amônio	0,84	0,84	0,79	0,84
Fermento químico	0,39	0,39	0,37	0,39
Sal	0,37	0,37	0,34	0,37
Pectina (P)	--	0,14	--	0,13
GDL	--	--	6,11	6,14

pH 3 = massas que sofreram adição da dispersão com pH ajustado para 3; GDL: glucona delta lactona

O modo de preparo dos cookies, ocorreu conforme o fluxograma (*Figura 9*) e a descrição, abaixo:

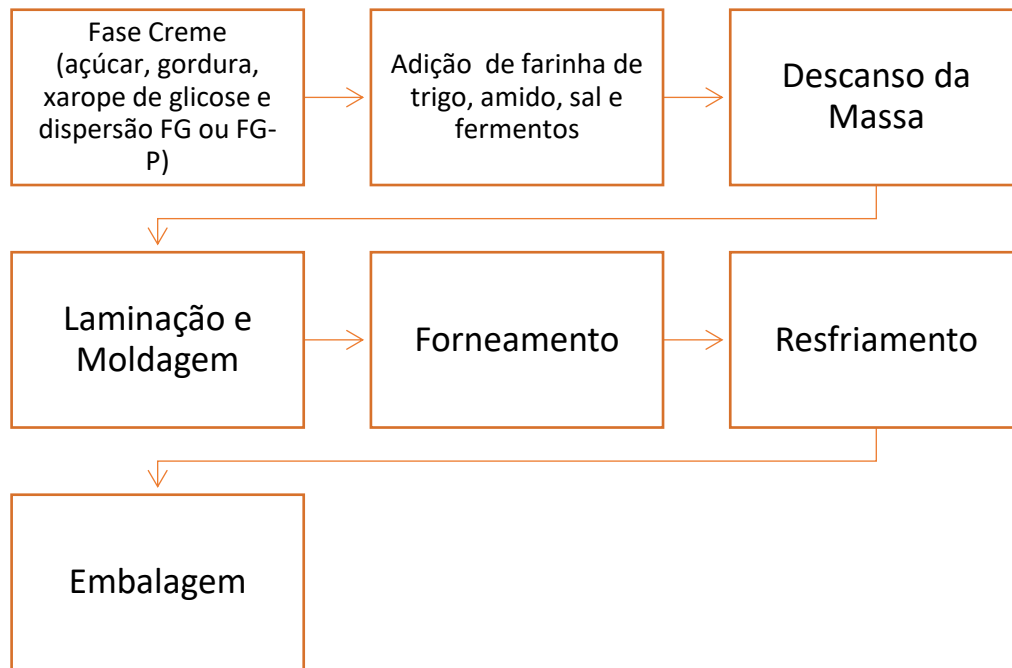


Figura 9: Fluxograma das etapas do processamento dos cookies. Onde FG: farinha de girassol; P: pectina.

Açúcar, gordura, xarope de glicose e dispersão de FG ou FG-P foram misturados na batedeira *Kitchen Aid* por 10 minutos, em velocidade máxima, para formação da fase creme. Em seguida, farinha de trigo, amido modificado, sal, fermento químico e bicarbonato de amônio foram adicionados e misturados ao creme por 2 minutos em velocidade mínima, formando a massa.

A massa foi laminada com auxílio de um rolo, até atingir a espessura de 6mm e permaneceu em descanso por 15 minutos. Em seguida, foi moldada com auxílio de um cortador de biscoitos circular de 3,8 cm de diâmetro, conferindo formato característico de *cookie*.

Os *cookies* foram colocados de modo espaçado em assadeiras perfuradas de alumínio, e, finalmente, foram assados a 170°C. Ressaltando que uma batelada foi assada por 4 minutos e, logo após, outra batelada foi assada por 8 minutos. Os cookies assados e resfriados foram embalados e armazenados a temperatura ambiente.

A *Figura 10* ilustra algumas etapas do processamento dos cookies:

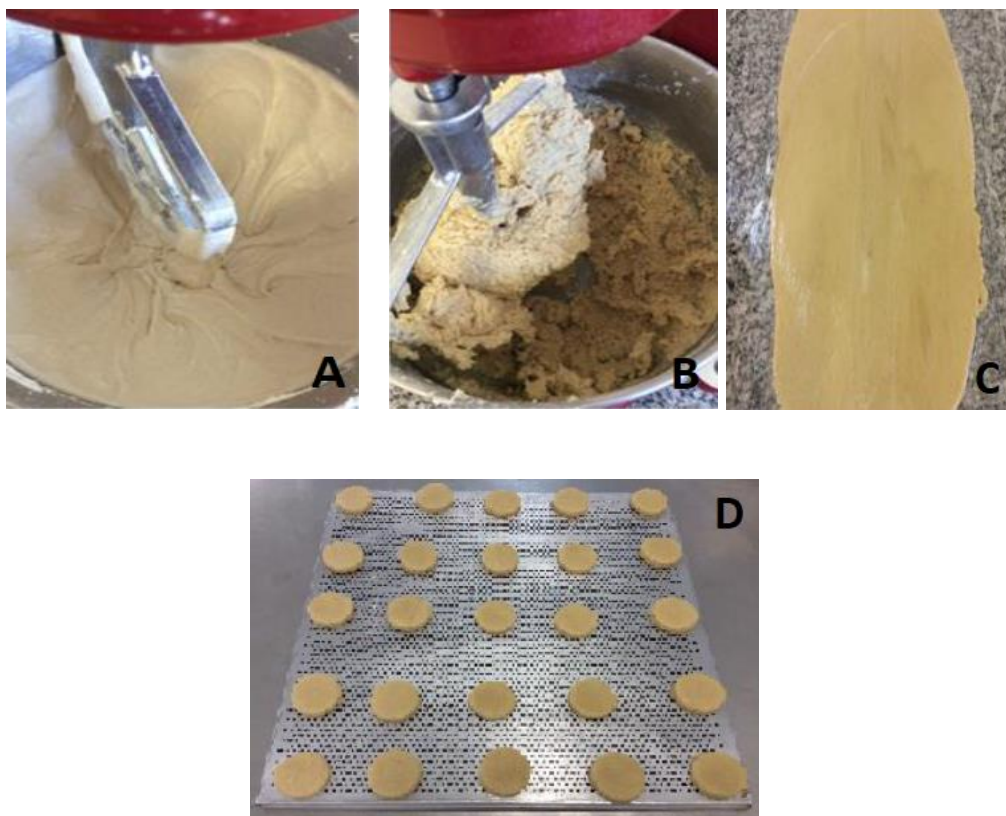


Figura 10: Etapas do processamento dos cookies: A) Fase Creme; B) Formação da massa; C) Laminação; D) Moldagem

4.2.3. pH das Massas e Cookies

Logo após o preparo, foi medido o pH das massas, e após uma semana de armazenamento foi medido o pH dos cookies assados.

A medida foi feita de acordo com o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), com modificações. Uma alíquota de 10g da amostra foi diluída em 100 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada por 15 minutos, em seguida, permaneceu em repouso por 10 minutos. O pH do sobrenadante foi medido com auxílio do pHmetro. Para a análise de pH dos cookies, as amostras foram trituradas antes de serem diluídas.

4.2.4. Umidade e Atividade de Água dos Cookies

A umidade foi medida conforme método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). As amostras permaneceram a 105°C, em estufa, até atingir peso constante. Após testes preliminares o tempo foi padronizado em 2 horas.

Para o cálculo da umidade, seguiu-se a metodologia 44-01.01 da AACCI (2010), com base na seguinte fórmula:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{\text{perda de umidade (g)}}{\text{peso da amostra úmida (g)}} \times 100$$

A atividade de água das massas e *cookies* foi medida utilizando o equipamento Aqualab 4Tev (Decagon devices, Pullman, EUA). As análises foram realizadas em triplicata, a temperatura de $25,0 \pm 0,3$ °C. Para a realização dessa análise, os *cookies* foram triturados com auxílio de um mini processador de alimentos.

Para ambas as análises foram utilizadas amostras de *cookies* armazenados por uma semana em embalagens laminadas e temperatura ambiente.

4.2.5. Textura das Massas e Cookies

As propriedades de dureza, adesividade e elasticidade da massa recém preparada foram determinadas pelo método de análise de perfil de textura. A dureza dos *cookies*, após uma semana de armazenamento também foi analisada. Foi utilizado um analisador de textura TAXT2i (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Inglaterra), seguindo a metodologia proposta por Fustier et al (2008), com adaptações.

As amostras da massa consistiram de discos de 25 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os parâmetros empregados na análise foram os seguintes: velocidade de pré e pós teste de 2 mm/s e velocidade de teste de 0,8 mm/s, além de duas compressões de 40%, com intervalo de 5 segundos entre elas. Para esta análise foi utilizado o probe de 10 cm de diâmetro.

Para analisar a dureza dos *cookies*, os seguintes parâmetros foram empregados: velocidade pré-teste: 1,0 mm/s, velocidade de teste: 1,7 mm/s, velocidade pós-teste: 10 mm/s. Utilizou-se a plataforma HDP/90 e o probe 3-Point bending Rig (HDP/3PB) e os biscoitos foram perfurados a uma distância de 6 mm.

4.2.6. RVA das Massas

As propriedades de viscosidade das massas de todas as formulações de *cookies* foram analisadas usando um analisador rápido de viscosidade – RVA (*Rapid Visco Analyser* RVA 4500, Perter Instruments, Hagersten, Suécia).

A análise dos parâmetros de viscosidade para todas as amostras foi realizada, de acordo com o padrão 2 do método 76-21.01 da AACC Approved Methods of Analysis (2010). Foram utilizados 3,5g de sólidos e 25 mL de água deionizada. O teste foi feito em triplicata.

4.2.7. Time Lapse e Taxa de Espalhamento dos Cookies

Esta análise foi conduzida de acordo com o método descrito por Kweon et al. (2009), com adaptações. Uma régua foi impressa e fixada na parte frontal do forno, de modo a permitir realizar as medidas de diâmetro e espessura dos biscoitos durante o forneamento. Para obter os registros das mudanças que ocorrem na geometria do *cookie* durante esta etapa, uma câmera digital foi alocada em altura e posição adequada em frente ao forno e todo o processo foi filmado. Essas medidas foram realizadas em duplicata.

À partir dos dados obtidos, foram construídos gráficos relacionando o diâmetro e a espessura com o tempo de assamento de cada uma das formulações de *cookies*. Através desses dados, determinou-se o *spread onset*, tempo no qual o *cookie* começa a espalhar, e o *set time*, tempo no qual o *cookie* atinge o maior diâmetro. A taxa de espalhamento pode ser definida como a diferença entre *onset* e *set time*. Após obter os dados de *on set* e o *set time*, a taxa de espalhamento (cm/min) dos *cookies* foi determinada pela grau de inclinação da equação de regressão linear do gráfico diâmetro x tempo de assamento, porém considerando apenas os dados do intervalo de tempo entre o *onset* e o *set time*. Essa metodologia foi adaptada de Pareyt et al., 2008. Essas análises foram realizadas em duplicata.

4.2.8. Volume Específico dos Cookies

O volume dos *cookies* foi medido através do deslocamento das sementes de colza de acordo com a metodologia 10.05.01 da AACC AACC Approved

Methods of Analysis (2010). O volume específico foi calculado utilizando a seguinte fórmula:

$$V_{esp} = \frac{\text{Volume da amostra (cm}^3\text{)}}{\text{Peso da amostra (g)}}$$

4.2.9. Cor dos Cookies

A cor dos *cookies* foi determinada com auxílio do colorímetro portátil (CR410, Konica Minolta, Tokyo, Japão), usando o sistema de coordenadas L*, a*, b*. A medida de cor foi feita no centro da superfície externa dos *cookies* e, também, internamente. Para avaliar a cor interna dos *cookies*, esses foram cortados ao meio.

4.2.10. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de espectroscopia de FT-IR foi conduzida de acordo com o método proposto por Sivan et. al. (2012), com adaptações. Foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer 100, equipado com o acessório ATR (refletância total atenuada).

Os espectros são obtidos na mesma faixa de comprimento de onda da região do infravermelho, entre 4000 – 650 cm⁻¹ e foram apresentados na forma de % de absorbância x número de onda (cm⁻¹)

4.2.11. Análise Estatística

Os *cookies* foram produzidos com triplicata de processo. A média e o desvio padrão dos resultados foram calculados e avaliados por análise de variância e teste Tukey de comparação múltipla (p < 0,05) usando o software Statística 7.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. pH, Umidade e Atividade de Água

O pH das massas, antes de serem forneadas, variou de 4,157 a 7,492 (*Tabela 2*). Dentre as variáveis que apresentaram os menores valores de pH estão aquelas que sofreram adição de dispersões de FG ou FG-P com pH ajustado para 3, evidenciando que o pH da dispersão de FG ou FG-P é determinante para o pH final da massa. Contudo, a presença de pectina não influenciou o pH final da massa, visto que em massas com ou sem adição de pectina, mas que sofreram adição da dispersão de FG ou FG-P com o mesmo pH (pH 3 ou sem ajuste de pH), não apresentaram diferença significativa entre si.

Após a etapa de assamento, observou-se que as massas com pH mais alcalino resultaram em *cookies* com maior pH, indicando que existe uma correlação entre o pH da massa e o pH do produto final, conforme também observou (LIANG; WERE, 2018).

Os *cookies* com adição da dispersão de FG ou FG-P sem ajuste de pH, após 4 minutos de assamento, apresentaram aumento do valor de pH. Esse fato ocorre devido, provavelmente, a ação do fermento em pó, que dentre outros ingredientes contem bicarbonato de sódio, que se decompõe e promove a liberação de carbonato de sódio, o qual tem caráter alcalino que contribui para o aumento do pH do sistema (GÖKMEN et al., 2008; MILLER, 2016). No entanto, não foi observado o mesmo comportamento nos *cookies* que sofreram ajuste de pH e foram assadas por 4 minutos. Tal fato, se deve, provavelmente, a neutralização química do carbonato de sódio, que ocorre em meio ácido, e permite a liberação completa do dióxido de carbono, favorecendo a estabilidade do pH (MILLER, 2016).

Para os *cookies* assados por 8 minutos não foi observado aumento significativo no pH em comparação com a massa crua em nenhuma das variáveis. Esse resultado sugere que toda ação do fermento químico e liberação do dióxido de carbono e carbonato de sódio, ocorre durante os 4 primeiros

minutos de assamento, e após esse período o pH tende a retornar à condição inicial.

Os *cookies* assados por 4 minutos apresentaram maior valor de umidade e atividade de água quando comparados aos *cookies* assados por 8 minutos (Tabela 2). Não houve diferença significativa nos valores de umidade dentre todos os *cookies* submetidos ao mesmo tempo de assamento (com ou sem ajuste de pH ou com adição de pectina), o mesmo comportamento foi observado para os *cookies* assados por 4 ou 8 minutos.

Os *cookies* que sofreram adição de FG ou FG-P sem ajuste de pH, independentemente de sua condição de assamento, 4 ou 8 minutos, apresentaram atividade de água superior aos *cookies* com adição de FG ou FG-P com pH ajustado para 3.

O resultado observado indica que o pH, diferentemente da pectina, afeta significativamente a atividade de água das massas e *cookies*. O meio ácido favorece a ruptura das ligações glicosídicas, as quais ligam os compostos monoméricos da sacarose. Ou seja, em meio ácido a molécula de sacarose é hidrolisada e uma molécula de glicose e uma molécula de frutose são obtidas como produto da reação. Dessa forma, após a hidrólise, ao invés de uma, há duas moléculas para se ligar com a água e, assim, o teor de água livre diminui, explicando o menor valor de atividade de água (ANDREWS; GODSHALL; MOORE, 2002; GABRIEL, 2008)

Tabela 2: pH e atividade de água das massas e cookies assados por 4 e 8 minutos e umidade dos cookies assados por 4 e 8 minutos

	Ph			Umidade		Atividade de água (Aw)		
	Massa	4 min de assamento	8 min de assamento	4 min de assamento	8 min de assamento	Massa	4 min de assamento	8 min de assamento
FG	7,492 ^{aB} ±0,05	8,193 ^{aA} ±0,12	7,848 ^{aB} ±0,32	10,77 ^{aA} ±0,51	7,09 ^{aB} ±0,65	0,7947±0,00 ^a	0,6700 ^{aA} ±0,01	0,4481 ^{aB} ±0,02
FG pH 3.0	4,263 ^{bA} ±0,05	4,203 ^{bA} ±0,11	4,665 ^{bA} ±0,38	10,62 ^{aA} ±0,43	6,47 ^{aB} ±0,17	0,7530±0,00 ^b	0,6146 ^{bA} ±0,01	0,3979 ^{bB} ±0,01
FG-P	7,460 ^{aB} ±0,02	7,848 ^{aA} ±0,13	7,467 ^{aB} ±0,09	10,77 ^{aA} ±0,31	6,71 ^{aB} ±0,76	0,7906±0,00 ^a	0,6733 ^{aA} ±0,00	0,4442 ^{aB} ±0,01
FG-P pH 3.0	4,157 ^{bA} ±0,10	4,123 ^{bA} ±0,03	4,273 ^{bA} ±0,07	10,45 ^{aA} ±0,28	5,98 ^{aB} ±0,41	0,7512±0,00 ^b	0,6004 ^{bA} ±0,01	0,4023 ^{bB} ±0,02

pH 3.0: massas e cookies que sofreram adição de dispersão de FG ou FG-P com pH ajustado para 3

Letras minúsculas sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0,05. Letras maiúsculas sobrescritas iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0,05

5.2. Textura das Massas e Cookies

De acordo com os dados da *Tabela 3*, observou-se que o pH da dispersão de FG ou FG-P é capaz de influenciar de modo significativo a dureza da massa e, conseqüentemente dos *cookies*, após o assamento.

As massas que sofreram adição de FG ou FG-P com pH ajustado para 3, apresentaram menor dureza e, independentemente do tempo de assamento, resultaram em *cookies* com dureza significativamente menor do que os *cookies* que continham dispersão de FG ou FG-P sem ajuste de pH em sua composição.

A atividade de água é um parâmetro determinante para a reologia e estrutura da massa. É capaz de influenciar a mobilidade do sistema, impactando diretamente na dissolução da sacarose e de outros ingredientes, além de interferir no desenvolvimento da rede de glúten. Em sistemas com baixo teor de água livre, assim como as massas com FG ou FG-P com pH ajustado para 3, açúcar e proteínas competem pela água disponível, no entanto, pelo fato de a sacarose apresentar maior capacidade de interação com água, forma-se uma solução saturada de açúcar e, então não há mais água disponível para hidratar e desenvolver a rede glúten. O desenvolvimento do glúten afeta diretamente a textura da massa, sendo que quanto menos desenvolvido, menos firme será a massa (CAUVAIN, 2016; FUSTIER et al., 2008; JIANG et al., 2019; OOMS; DELCOUR, 2019; PAREYT et al., 2008).

A reologia da massa de cookies está correlacionada com as propriedades de maquinabilidade da massa e a tendência à extensão da massa a se contrair (BLOKSMA; BUSHUK, 1988; FUSTIER et al., 2008).

Tabela 3: Adesividade e elasticidade da massa e dureza da massa e cookies assados por 4 e 8 minutos

	Massa			Cookies	
	Adesividade (N.s)	Elasticidade	Dureza (N)	4 minutos	8 minutos
FG	-4,6977 ±0,26 ^c	0,5148 ±0,03 ^a	13,43 ±0,47 ^a	9,27 ±0,31 ^a	72,87 ±0,39 ^a
FG pH 3.0	-2,7649 ±0,10 ^a	0,4267 ±0,01 ^b	11,35 ±0,24 ^b	5,87 ±0,19 ^b	66,87 ±1,27 ^b
FG-P	-3,5401 ±0,19 ^b	0,5207 ±0,04 ^a	13,65 ±0,25 ^a	8,83 ±1,29 ^a	74,37 ±0,13 ^a
FG-P pH 3.0	-2,8612 ±0,12 ^a	0,4186 ±0,03 ^b	11,30 ±0,46 ^b	6,87 ±0,14 ^b	67,11 ±0,54 ^b

pH 3: massas e cookies que sofreram adição de dispersão de FG ou FG-P com pH ajustado para 3

Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0,05

Além da dureza também mediu-se a adesividade e elasticidade da massa. Observou-se que as massas com FG ou FG-P com pH ajustado para 3 apresentaram adesividade significativamente menor do que as massas sem ajuste de pH. Com base nos resultados obtidos, a adesividade pode ser diretamente correlacionada com a dissolução da sacarose. Sistemas com maior teor de água livre, como as massas com adição de dispersão de FG e FG-P sem ajuste de pH, favorecem a solubilização da sacarose, por isso resultam em uma massa com maior adesividade e de difícil manuseio (KWEON et al., 2009; PAREYT et al., 2008).

Assim como dureza e adesividade, a elasticidade da massa também variou em função do pH, sendo que as massas com adição da dispersão de FG ou FG-P com pH ajustado para 3, apresentaram menor elasticidade, o que significa que essas massas apresentaram estrutura mais compactada e menos elástica, ou seja, apresentaram menor tendência de retornar a seu estado inicial após sofrer uma deformação. Esse comportamento pode ser explicado pelo menor teor de água livre dessas massas, o que dificulta o desenvolvimento da rede de glúten, reduzindo sua extensibilidade e, principalmente, reduzindo a elasticidade e flexibilidade (KAUR et al., 2019; LARA et al., 2011).

5.3. RVA das Massas

Para as massas de *cookies*, foram analisados os seguintes parâmetros: pico e quebra de viscosidade, viscosidade final, tendência à retrogradação e temperatura de empastamento. Foram observadas diferenças significativas no comportamento reológicos de algumas massas, o que pode ser um indicativo de que diferentes ingredientes e a variação de pH são fatores determinantes para parâmetros de viscosidade.

Tabela 4: Propriedades de viscosidade das massas de *cookies*, com e sem ajuste de pH

	Pico de viscosidade (cP)	Quebra da viscosidade (cP)	Viscosidade final (cP)	Tendência à Retrogradação (cP)	Temperatura empastamento (°C)
FG	187.33±9.24 ^b	55.00±6.24 ^b	352.67±10.50 ^a	220.33±9.45 ^a	89.41±0.93 ^a
FG pH 3.0	210.00±10.58 ^{ab}	64.33±8.02 ^b	382.67±9.45 ^a	237.00±5.19 ^a	90.07±0.16 ^a
FG-P	186.00±18.08 ^b	55.33±6.81 ^b	345.00±28.62 ^a	214.33±17.24 ^a	90.20±0.64 ^a
FG-P pH 3.0	235.67±1.53 ^a	92.67±2.51 ^a	291.00±5.57 ^b	148.00±5.00 ^b	90.32±1.39 ^a

pH 3.0: massas de *cookies* com adição de dispersão de FG ou FG-P com pH ajustado para 3.0
 Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0.05

A *Figura 11* ilustra o perfil de viscosidade das massas obtido através do analisador de viscosidade – RVA.

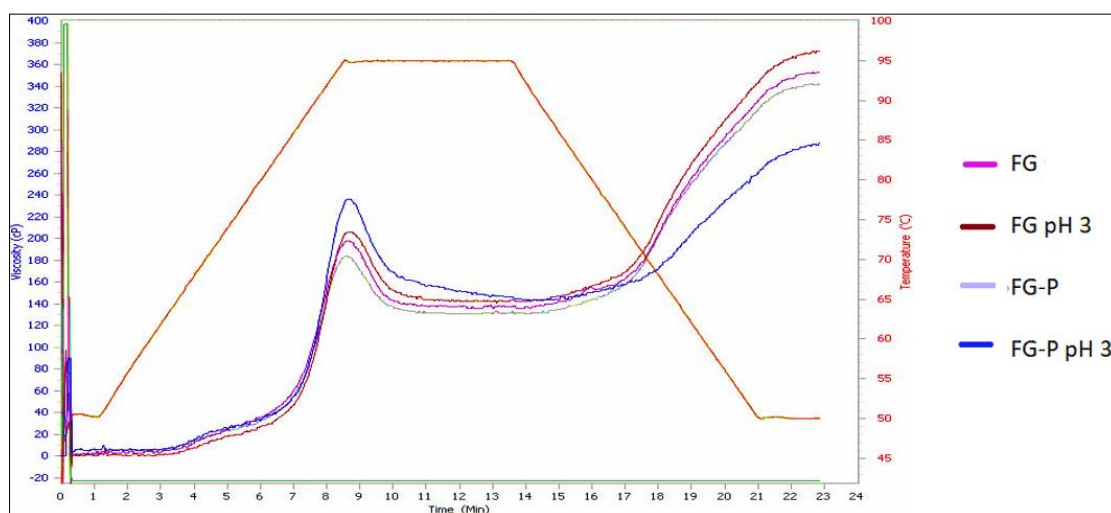


Figura 11: Perfis de viscosidade das massas com adição das dispersões de farinha de girassol (FG) e farinha de girassol - pectina (FG-P) sem ajuste de pH e com pH ajustado para 3

A temperatura de empastamento é um primeiro indicativo do grau de intumescimento das amostras. Não foi observada diferença significativa entre as massas. Esse resultado sugere que a variação do pH ou a presença de pectina não interferiram na capacidade de absorção de água e intumescimento dos grânulos de amido durante o aquecimento inicial.

O pico de viscosidade está relacionado ao grau de inchamento dos grânulos de amido durante a etapa de aquecimento e sua à capacidade absorção de água. Esse parâmetro pode ser correlacionado com a qualidade do produto final, apresentando um indicativo do grau viscosidade que o produto atingirá após passar por etapas de aquecimento e mistura (RAGAE, 2006). O teor de água, além da presença de ingredientes como açúcar, gordura e farinhas interferem na capacidade dos grânulos de absorver água (GERITS; PAREYT; DELCOUR, 2015). Segundo Zaidul (2007), amido e proteínas, presentes nos ingredientes que compõem as massas, interagem devido às suas cargas opostas, formando complexos capazes de limitar o intumescimento dos grânulos de amido. A massa FG-P com pH ajustado para 3.0, apresentou o maior pico de viscosidade. Esse resultado sugere que o meio ácido dificulta a formação dos complexos, que favorece o maior intumescimento dos grânulos de amido, além da presença de pectina, que é capaz de se associar à fase contínua do amido e pelo fato de ser solúvel em água, promove seu intumescimento (LI et al., 2020; MIN et al., 2020).

Após o período de aquecimento, a temperatura se manteve a 95°C por 5 minutos, onde foi possível avaliar a resistência das amostras ao aquecimento e cisalhamento, observando a tendência ao rompimento dos grânulos de amido e liberação da amilose. Essa etapa está associada a quebra da viscosidade (GERITS; PAREYT; DELCOUR, 2015; LEI et al., 2008). A massas que apresentou a maior queda de viscosidade foi a variável que teve adição da dispersão FG-P com ajuste de pH. Esse resultado se deve, provavelmente, ao fato do pH ácido não favorecer a formação de complexos estáveis de proteína-amido, favorecendo o intumescimento dos grânulos e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade do sistema. Contudo, esses grânulos podem facilmente ser rompidos devido às forças intermoleculares fracas, tornado a massa com FG-P pH 3.0, bastante sensível ao cisalhamento com o aumento da temperatura (LEI et al., 2008). A habilidade do amido de suportar altas temperaturas e tensão de

cisalhamento é um fator de determinante em muitos processos industriais (RAGAEE, 2006).

Durante o período de resfriamento, a reassociação dos grânulos de amido, principalmente da amilose, resultam na formação de uma estrutura em gel e a viscosidade tende a aumentar até atingir a viscosidade final do sistema. Nessa etapa é possível avaliar a reordenação das moléculas de amido, evidenciando a capacidade de formar gel ou a tendência à retrogradação das amostras avaliadas (LEI et al., 2008; RAGAEE, 2006). A massa com adição de FG-P com pH ajustado para 3.0 apresentou a menor viscosidade final, indicando a formação de géis mais fracos e com menor tendência a retrogradar e sofrer sinerese. Esse resultado sugere que essa massa apresenta a menor viscosidade e menor tendência à retrogradação provavelmente devido ao fato de que o pH ácido favorece a hidrólise do amido, aumentando a liberação de amilose e, principalmente amilopectina, o que interfere na estrutura do sistema, formando mais cadeias curtas, com regiões cristalinas e amorfas que diminuem sua habilidade de formar gel e, também, pode estar associado à presença da pectina. Diversos autores têm estudado a ação de hidrocolóides na redução da sinérese e a pectina foi apontada como uma potencial alternativa para manter a estrutura de géis de amido estáveis (LI et al., 2020; HAROS et al., 2004; SHIN et al., 2007, citados por HUNG et al., 2015).

5.4. Time Lapse e Taxa de Espalhamento dos Cookies

As mudanças e o comportamento dos *cookies* decorrentes do processo de assamento estão diretamente relacionadas às características intrínsecas da massa, como textura e viscosidade. A fotografia tipo *time lapse* foi utilizada para registrar todas as mudanças geométricas dos *cookies* durante o assamento, permitindo a observação dos efeitos da variação de pH e presença de pectina. Além das medidas de diâmetro e espessura, também foi determinado o *onset*, *set time* e a taxa de espalhamento (cm/min) dos *cookies* (HADINEZHAD; BUTLER, 2009; PAREYT et al., 2008)

A *Figura 12* mostra os registros obtidos pela fotografia *time lapse*, a cada 1 minuto durante o forneamento.



Figura 12: Fotografia *time lapse* do processo de assamento dos cookies, do momento 0 até 8 minutos de assamento. Onde FG: representa os cookies com adição da dispersão de farinha de girassol e FG-P: representa os cookies com adição da dispersão de farinha de girassol-pectina; pH 3: cookies que com adição de dispersão de FG ou FG-P com pH ajustado para 3.

Foi observado que, inicialmente, os *cookies* expandem lateral e verticalmente devido à mobilidade do sistema, evaporação da água e ação dos fermentos. No entanto, após atingir determinada espessura e diâmetro, as amostras sofrem um colapso e ligeiro encolhimento lateral. Segundo Slade e

Levine (1994), citado por HadiNezhad e Butler (2009), devido ao baixo teor de água livre dos *cookies*, a rede de glúten, que é elástica e tridimensional, é pouco desenvolvida, favorecendo o desenvolvimento de uma rede bidimensional e menos elástica, a qual não suporta a estrutura da massa, levando ao colapso dos *cookies*.

De acordo com os dados obtidos durante a fotografia *time lapse*, observou-se que o pH é um fator determinante para a expansão lateral dos *cookies*. Contudo, o pH não influenciou consideravelmente a expansão vertical, onde todos os tipos de *cookies* apresentaram espessura bastante próxima. A *Figura 13*, ilustra o desenvolvimento lateral e vertical dos *cookies* durante toda a etapa de assamento.

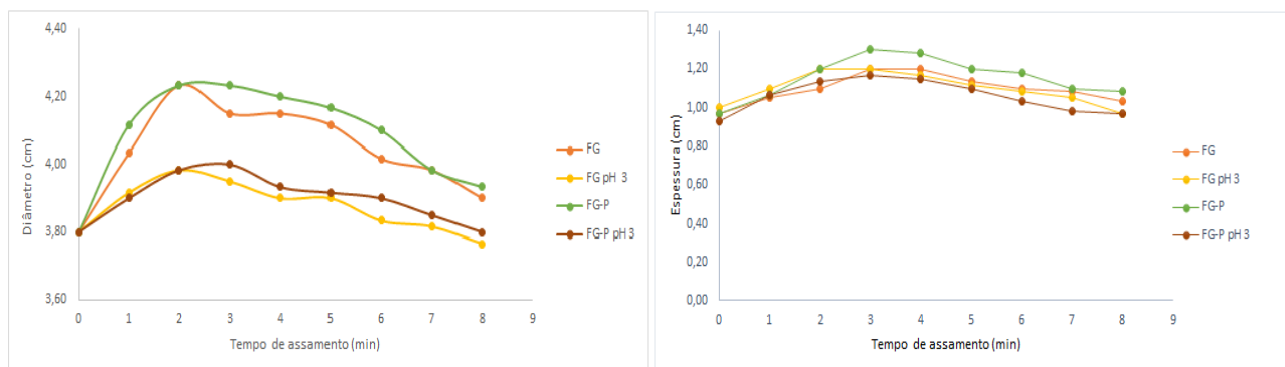


Figura 13: Gráficos relacionando diâmetro e espessura com o tempo de assamento dos *cookies*

Notou-se que os *cookies* que sofreram adição da dispersão de FG ou FG-P sem ajuste de pH apresentaram diâmetro maior do que os *cookies* com adição de FG ou FG-P com pH ajustado para 3. O diâmetro dos *cookies* é governado pelo *on set*, tempo no qual o *cookie* começa a expandir e, também, pela taxa de espalhamento da massa, a qual é influenciada pela viscosidade e *set time* do sistema, tempo no qual o *cookie* atinge o maior diâmetro durante o forneamento (HADINEZHAD; BUTLER, 2009; PAREYT et al., 2008).

Dessa forma, pode-se concluir que o maior diâmetro dos *cookies* com adição de FG ou FG-P sem ajuste de pH pode ser explicado pela maior taxa de espalhamento dessas massas durante o assamento, a qual está associada à sua maior atividade de água e, também por apresentarem menor viscosidade,

aumentam a mobilidade do sistema, favorecendo a extensibilidade da massa (GOLDSTEIN; SEETHARAMAN, 2011).

Em nenhuma das amostras foi verificada diferença no *onset* e *set time*, este resultado contraria o esperado, visto que esses fatores também estão associados ao diâmetro do *cookie*.

Em relação ao *onset*, esse fator é comumente relacionado ao nível de água na massa, entretanto, contestando essa correlação, Pareyt et. al. (2008) verificou que umidade e *onset* são grandezas inversamente proporcionais. Dessa forma, considerando que as massas não apresentaram diferença significativa de umidade entre si, pode-se dizer que este fator contribuiu para que não houvesse diferença no *onset* desses *cookies*.

De acordo com os resultados obtidos por Hadinezhad e Butler (2009), *set time* e diâmetro são parâmetros que não estão correlacionados, contudo destacam que diversos autores apontam forte associação entre tais parâmetros, porém não apresentam embasamentos estatísticos para esse resultado. Pareyt et al. (2008), conclui que a atividade de água não é capaz de afetar o *set time* dos *cookies*. Esse resultado confirma o resultado encontrado, pois apesar da diferença significativa entre o teor de atividade de água entre as diferentes variáveis de *cookies*, com e sem ajuste de pH, não observou-se diferença no *set time* dos mesmos.

Tabela 5: Dados de *on set*, *set time*, *spread rate*, diâmetro, espessura obtidos durante os registros *time lapse* e volume específico dos *cookies*

	<i>On set</i> (min)	<i>Set time</i> (min)	<i>Spread rate</i> (cm/min)	Volume específico (cm ³ /g)	
				4 minutos	8 minutos
FG	1	2	0,2000	2,0567±0,08 ^a	2,3155±0,11 ^a
FG pH 3.0	1	2	0,0667	1,5385±0,07 ^b	1,8209±0,22 ^b
FG-P	1	2	0,1167	2,0487±0,08 ^a	2,3658±0,25 ^a
FG-P pH 3.0	1	2	0,1333	1,5811±0,24 ^b	1,8231±0,11 ^b

pH 3.0: massas e *cookies* que sofreram adição de dispersão com pH ajustado para 3

Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0,05

Além das medidas de diâmetro e espessura, o volume específico dos *cookies* também foi medido. Biscoitos com elevado padrão de qualidade estão associados a um alto volume específico (MA; BAIK, 2017). Os cookies com pH ajustado para 3 apresentaram menor volume específico, quando comparados aos cookies que não sofreram ajuste de pH.

A expansão do cookie é um processo físico governado pela capacidade de retenção de água dos ingredientes que compõem cada uma das variáveis. Dessa maneira, os cookies com pH ajustado para 3, pelo fato de apresentarem menor atividade de água, promovem uma competição entre os ingredientes pela água livre e limitam as taxas de expansão, impactando no volume dos *cookies* (BRITO et al., 2014). A menor atividade de água também influencia diretamente o comportamento viscoelástico da massa, promovendo uma rede de glúten menos desenvolvida, com isso, uma menor expansão da massa é atingida durante o processo de assamento (CHAGAS et al., 2020).

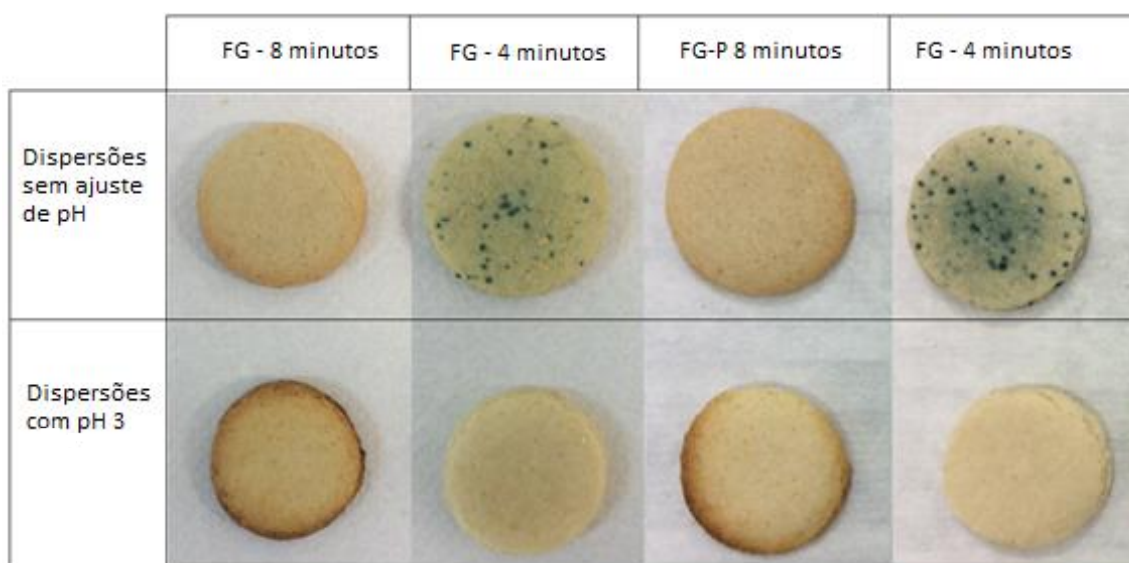


Figura 14: Comparação do volume específico entre as diferentes variáveis e tempo de assamento dos cookies (4 e 8 minutos)

5.5. Análise de Cor dos Cookies

A superfície interna e externa dos cookies com adição de FG e FG-P com pH ajustado para 3 e assados por 4 e 8 minutos, apresentaram maior valor de L^* , indicando maior luminosidade, quando comparados aos cookies sem ajuste de pH (Tabela 6). Esse fato se deve, provavelmente, ao pH da massa, pois este

parâmetro influencia a taxa da reação de *Maillard*, reação de escurecimento não enzimática. Em condições alcalinas, as proteínas, que são reagentes da reação, se tornam mais solúveis e, então, mais susceptíveis a reagir com os açúcares redutores, favorecendo o desenvolvimento da reação. Em meios ácidos, os grupos $-NH_3$ são protonados, por isso tem menor tendência em reagir com os açúcares redutores, reduzindo a taxa de reação de *Maillard* (LEE et al., 2017; NOOSHKAM; VARIDI; BASHASH, 2019).

Tabela 6: Coordenadas L^* , a^* e b^* das superfícies interna e externa dos cookies, assados por 4 e 8 minutos

	4 minutos – Superfície Externa			4 minutos – Superfície Interna		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
FG	58,79±1,15 ^b	-8,9±0,66 ^c	9,40±0,59 ^c	60,18±1,41 ^b	-5,95±0,51 ^b	17,31±0,68 ^b
FG pH 3.0	76,23±0,65 ^a	0,36±0,04 ^a	20,64±0,22 ^a	78,48±0,17 ^a	-0,30±0,03 ^a	20,35±0,89 ^a
FG-P	53,13±1,07 ^c	-7,66±0,54 ^b	11,78±1,35 ^b	61,77±1,80 ^b	-5,77±0,63 ^b	18,26±0,13 ^b
FG-P pH 3.0	75,23±0,45 ^a	0,29±0,12 ^a	20,91±0,10 ^a	78,61±0,14 ^a	-0,32±0,05 ^a	20,25±0,56 ^a
	8 minutos – Superfície Externa			8 minutos – Superfície Interna		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
FG	72,54±0,60 ^b	2,45±0,14 ^a	27,80±0,51 ^a	70,40±0,96 ^b	1,16±0,05 ^a	23,25±0,79 ^a
FG pH 3.0	77,83±0,02 ^a	0,52±0,05 ^c	23,83±0,32 ^c	78,38±0,23 ^a	-0,18±0,05 ^b	20,22±0,31 ^b
FG-P	72,43±0,65 ^b	2,03±0,23 ^b	26,00±0,01 ^b	71,55±0,60 ^b	1,23±0,17 ^a	23,00±1,20 ^a
FG-P pH 3.0	77,55±0,42	0,54±0,12 ^c	24,53±0,82 ^c	79,15±0,39 ^a	-0,33±0,10 ^b	20,92±0,19 ^b

pH 3: massas e cookies que sofreram adição de dispersão com pH ajustado para 3

Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ao nível de 0,05

Dentre os cookies assados por 4 minutos, as coordenadas a^* (*greening*) e b^* apresentaram valores menores para os cookies com FG e FG-P sem ajuste de pH, quando comparada aos cookies com pH ajustado para 3. Esses resultados justificam a presença em destaque de pigmentos verdes-azulados na superfície desses cookies, enquanto os cookies com pH ajustado para 3 não desenvolveram tal coloração. A ocorrência de tais pigmentos pode ser explicada através da reação de oxidação do ácido clorogênico, presente na farinha de girassol, onde os grupos hidroxila reagem com os grupos amina e oxidam, originando os pigmentos verdes. Tal reação é favorecida em meios alcalinos e

de alta umidade e atividade de água, facilitando a mobilidade e interação entre os componentes do sistema (LIANG; WERE, 2018).

No entanto, para os *cookies* assados por 8 minutos, notou-se que as coordenadas a^* e b^* apresentaram valores menores para os *cookies* com FG e FG-P com pH 3, indicando que os *cookies* sem ajuste de pH, ao contrário do esperado, sofreram menos oxidação do ácido clorogênico, e, então desenvolveram menos pigmentos esverdeados. Esses *cookies* apesar do meio alcalino, propício para a oxidação do ácido clorogênico, apresentam valores menores de umidade e atividade de água, quando comparados aos *cookies* assados por 4 minutos, sugerindo que esses parâmetros são decisivos e, neste caso, mais relevantes que o pH (meio alcalino) para a reação de oxidação do ácido clorogênico (LIANG; WERE, 2018).

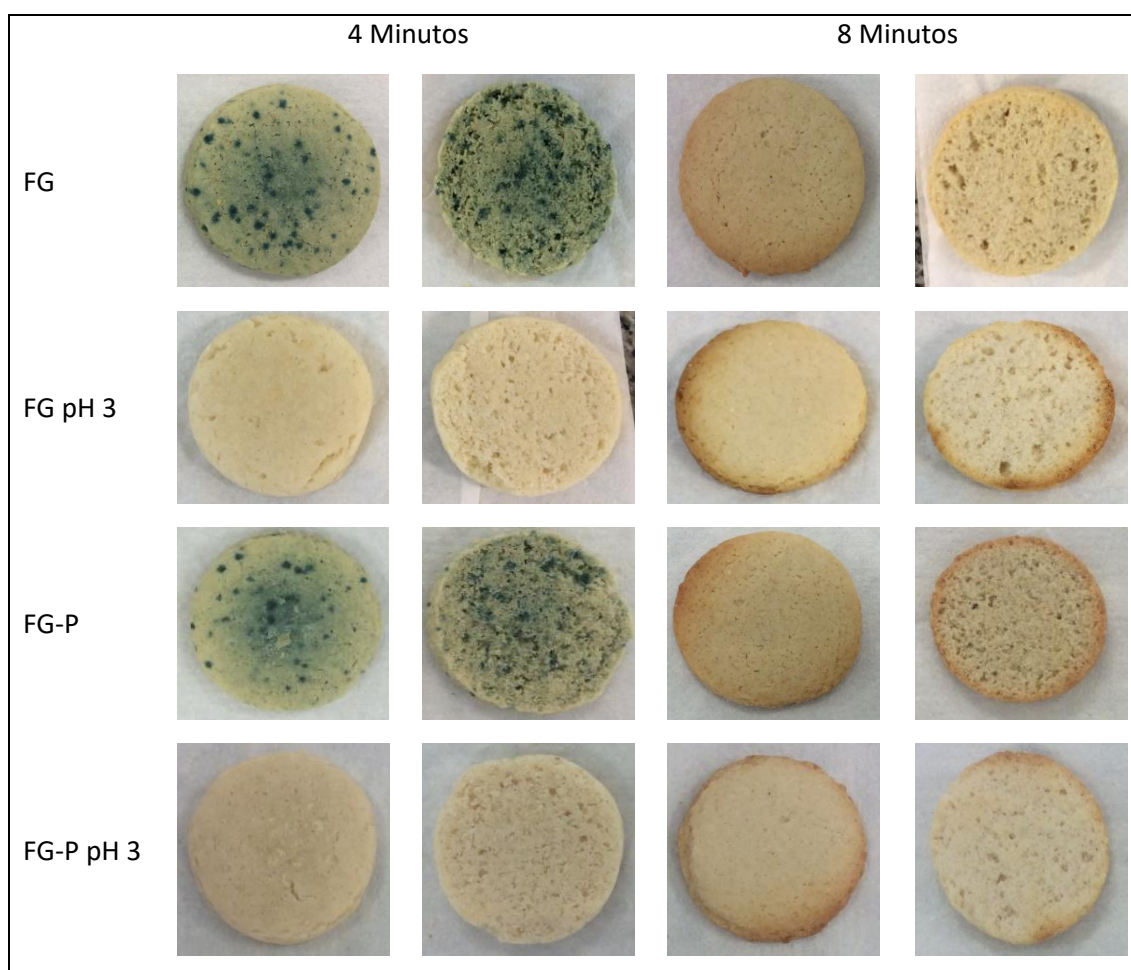


Figura 15: Coloração da superfície externa e interna dos *cookies* assados por 4 e 8 minutos; pH 3: massas e *cookies* que sofreram adição de dispersão com pH ajustado para 3

Comparando os *cookies* assados por 4 e 8 minutos, foi observado que os *cookies* assados por 4 minutos com adição da FG ou FG-P sem ajuste de pH desenvolveram muitos pigmentos verdes, enquanto os *cookies* com adição da FG ou FG-P com pH 3 assados por 8 minutos não apresentaram sinais de oxidação do ácido clorogênico. Esse resultado sugere que os *cookies* com menor tempo de assamento e sem ajuste de pH apresentam fatores intrínsecos (pH, umidade e atividade de água) que contribuem de maneira determinante para a reação de oxidação do ácido clorogênico. Em contrapartida, os *cookies* assados por 8 minutos apesar de também representar uma matriz alcalina, contem menor nível de umidade e atividade e água, impedindo o desenvolvimento da reação que promove os pigmentos verdes (LIANG; WERE, 2018).

5.6. Espectros FT-IR

Os espectros de absorvância obtidos para os principais ingredientes que compõem os *cookies* (farinha de trigo, farinha de girassol, pectina e ácido clorogênico) estão representados na *Figura 16*. Além dos ingredientes isolados, também foram analisadas todas as variáveis de *cookies*, contendo FG ou FG-P com e sem ajuste de pH. Na análise de FT-IR, grupos funcionais das moléculas analisadas exibem bandas de absorção em frequências características.

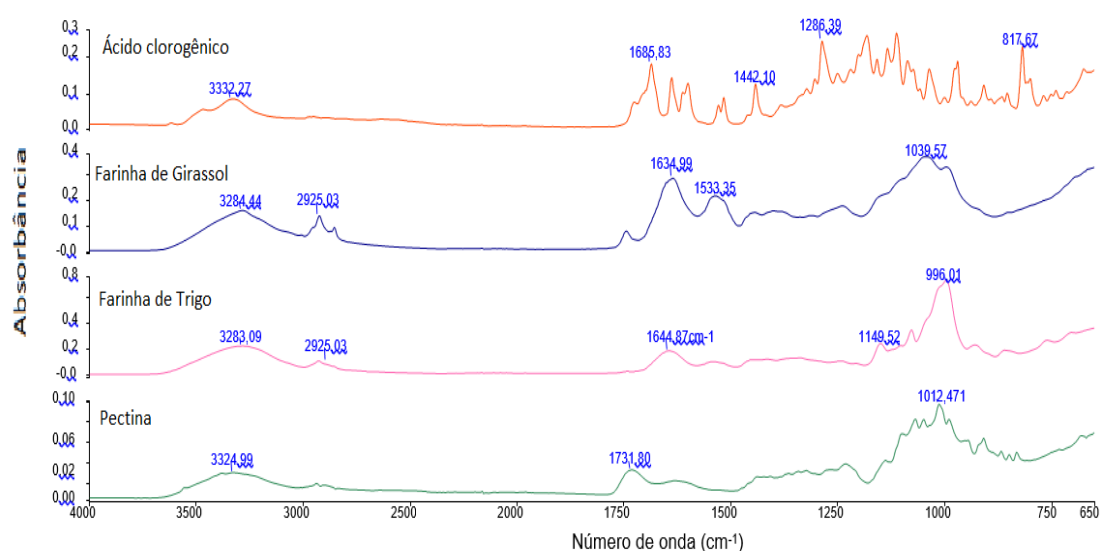


Figura 16: Espectros FT-IR dos ingredientes isolados que compõem os *cookies*

A farinha de trigo apresentou o pico de absorção mais intenso e representativo em 996 cm⁻¹, indicando a forte presença de amido em sua

composição, essa banda foi gerada devido às ligações de hidrogênio dos grupos O-H e estiramentos C-C. O pico em 1149 cm^{-1} pode ser atribuído ao acoplamento das ligações C-O, C-C e C-O-H às moléculas de amido. O pico obtido em 1644 cm^{-1} , e pode ser atribuído as vibrações do grupo O-H decorrentes da água ligada na região amorfa do amido, sinalizando a presença de proteínas do grupo amida I, que podem ser formadoras do glúten, por exemplo. O pico gerado no número de onda 3283 cm^{-1} é representativo dos grupos hidroxila livres, inter e intramoleculares. Uma banda também foi observada em 2925 cm^{-1} devido aos estiramentos -CH com os átomos de hidrogênio (ALARA et al., 2018; REDDY; LUAN; XU, 2017; SIVAM et al., 2012, 2013).

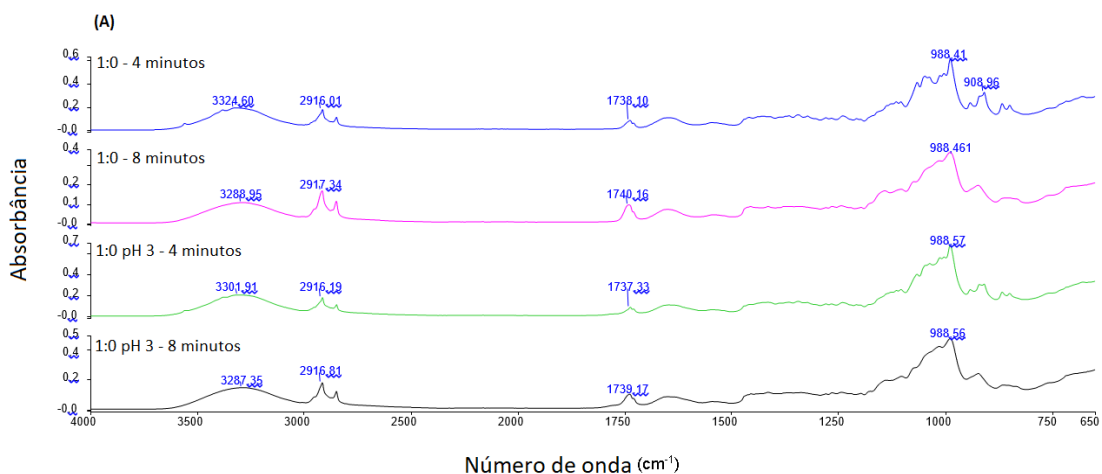
A farinha de girassol apresentou um pico de absorvância em 3284 cm^{-1} que corresponde aos grupos O-H. O pico em 2925 cm^{-1} é resultado dos estiramentos C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . As bandas geradas em 1634 e 1533 cm^{-1} podem ser associadas à presença de grupos amida I e amida II, respectivamente, presentes em proteínas, mas também podem indicar a presença de polifenóis e anéis aromáticos. O pico de absorvância em 1039 cm^{-1} , foi o mais intenso e representa ligações C-O, sugerindo a presença de ésteres, éteres e grupos carboxílicos (NÁTHIA-NEVES; ALONSO, 2020; OZULKU et al., 2017; SIVAM et al., 2013).

A pectina apresentou diversos picos de absorção, sendo os mais intensos em regiões próximas a 1012 cm^{-1} , fato esperado visto que esse intervalo é um importante indicativo da presença de polissacarídeos. Foi observado um pico, pouco intenso e largo, em 3325 cm^{-1} devido aos estiramentos O-H das ligações de hidrogênio inter e intra moleculares. Sivam et al., (2013) identificou uma banda intensa em 1743 cm^{-1} para a pectina de alto grau de metoxilação e para esse mesmo número de onda observou um pico muito menos intenso para a pectina de baixo grau de metoxilação. A pectina analisada neste presente estudo é de baixo grau de metoxilação, e foi observado um pico em 1731 cm^{-1} , que pode ser atribuído às ligações C=O dos ácidos carboxílicos e ésteres metílicos presentes na pectina, a qual contém ácidos carboxílicos livres e esterificados em sua estrutura. O pico gerado em 1012 cm^{-1} pode ser indicativo das vibrações das ligações C-O, C-C ou dos grupos CH_2 , provavelmente devido ao alto teor de homogalacturonas, componente da pectina. Picos próximos a região 910 cm^{-1}

são representativos do grau de metil esterificação das pectinas (GHOSHAL; NEGI, 2020; SANTOS et al., 2020).

O ácido clorogênico apresentou um espectro bastante complexo, com picos de absorvância em diversos números de onda. O pico 3300 cm^{-1} (pouco intenso), corresponde a presença de anéis benzênicos-OH ou a movimentação dos grupos fenólicos. As bandas formadas entre 1685 e 1528 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de anéis aromáticos, grupos C-C, CH_2 e CH_3 que podem ser associados à presença de polifenóis e flavonoides. A banda gerada em 1442 cm^{-1} representa os estiramentos C=C dos anéis aromáticos. Observou-se diversas bandas entre 1286 e 817 cm^{-1} , o que pode ser um indicativo das vibrações das ligações C-O ou ligações C-C dos ácidos fenólicos (NÁTHIA-NEVES; ALONSO, 2020; BOZIC; GORGIEVA; KOKOL, 2012).

Os espectros obtidos para os *cookies* com adição da dispersão de FG e FG-P com e sem ajuste de pH, assados por 4 e 8 minutos, estão na *Figura 17*. De maneira geral, todas as amostras apresentaram espectros com o mesmo perfil de bandas, em regiões semelhantes, variado apenas a intensidade.



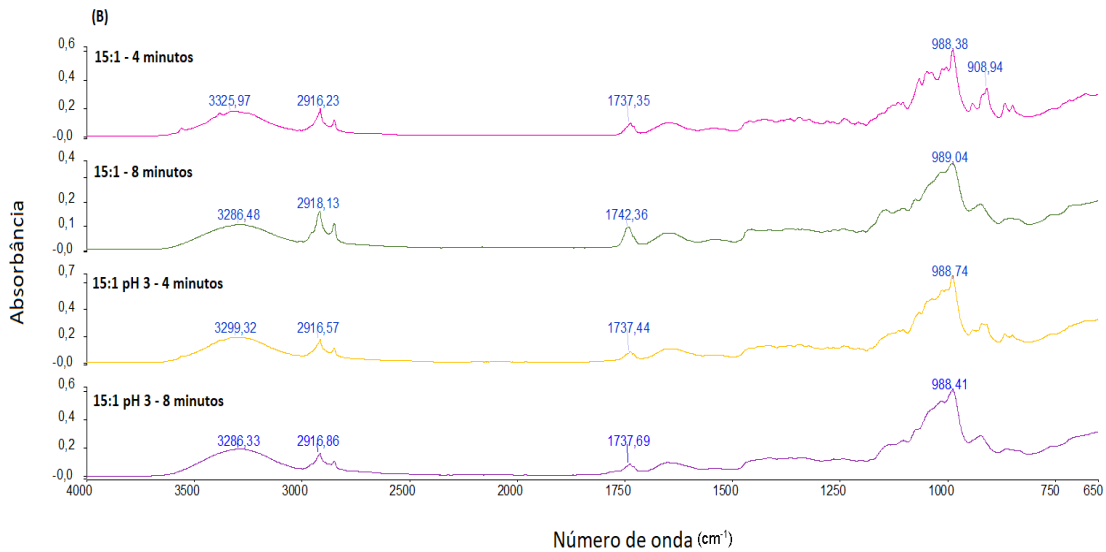


Figura 17: Espectros FT-IR para todas as variantes de cookies; (a) FG com e sem ajuste de pH, assados por 4 e 8 minutos; (b) FG-P com e sem ajuste de pH, assados por 4 e 8 minutos

Na faixa próxima à 3300 cm^{-1} foram identificadas bandas largas muito parecidas para todas as amostras, decorrentes das ligações de hidrogênio e estiramentos O-H. Para todas as amostras foram observados picos em regiões próximas a 2916 cm^{-1} , indicando os estiramentos das ligações C-H. Essas bandas sugerem a presença de compostos fenólicos, provenientes da farinha de girassol, mas também a presença de proteínas formadoras de glúten, que evidenciam os estiramentos C-H e O-H. Os picos em 2916 cm^{-1} se mostraram um pouco mais definidos para as amostras sem ajuste de pH e assadas por 8 minutos, sugerindo que a alteração de pH e do teor de água livre são fatores importantes para interação dos ingredientes e, conseqüentemente, formação da estrutura dos cookies (SIVAM et al., 2013).

Picos nas regiões entre $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ são representativos dos grupos amida I e II das proteínas, estiramentos dos grupos carbonila dos polissacarídeos. O pico em $\sim 1738\text{ cm}^{-1}$ pode ser associado aos grupos carbonila dos ésteres (C=O) e sugere a presença de triglicerídeos (OZULKU et al., 2017). Esse pico foi mais intenso para os cookies sem ajuste de pH e assados por 8 minutos, os quais apresentam menor teor de água livre. Esse resultado contraria o resultado encontrado por Sivam et al. (2013) que associa picos mais intensos nessa região com a adição de água extra nas formulações. Nesse presente estudo pode-se associar o pico menos intenso nessa região para as amostras

com ajuste de pH, ao fato de que o pH ácido favorece as reações de degradação e hidrólise dos ésteres. As bandas geradas em 1647 cm^{-1} podem ser resultado da presença dos grupos amida I presentes nas proteínas da farinha, como o glúten. Observou-se bandas um pouco mais definidas para os cookies sem ajuste de pH e com 4 minutos de assamento, sugerindo que o pH ácido e baixa atividade de água dificultam o desenvolvimento do glúten e com isso o pico gerado nessa região é menos intenso (SIVAM et al., 2013).

Para todas as amostras analisadas as bandas mais significativas foram obtidas na região 988 cm^{-1} , geradas pelos estiramentos-C-O-C- das ligações glicosídicas que caracterizam a presença de polissacarídeos. Essas bandas são comumente identificadas para amido de trigo e, também, podem indicar a presença de polissacarídeos não amidados, como a pectina (SIVAM et al., 2013).

Foi observado um pico na região próxima à 908 cm^{-1} , sendo que os *cookies* sem ajuste de pH e assados por 4 minutos (com ou sem adição de pectina) apresentaram o pico mais intenso e definido. Essa região está associada à sensibilidade do amido com a água, refletindo seu caráter hidrofílico. Esse comportamento pode afetar as interações entre os ingredientes e favorecer a associação desse amido com proteínas ou polifenóis de cargas opostas, resultando na formação de conjugados, capazes de alterar as características sensoriais dos *cookies*, como a coloração, por exemplo. Esses cookies sem ajuste de pH e com 4 minutos de assamento, foram as amostras que apresentaram coloração verde, a qual está associada a oxidação do ácido clorogênico presente na farinha de girassol (REDDY; LUAN; XU, 2017; SIVAM et al., 2013).

6. CONCLUSÃO

As características intrínsecas das dispersões FG ou FG-P, como o pH, além de condições de processo, como umidade, são parâmetros que influenciam nas propriedades tecnológicas das massas e dos cookies. O pH ajustado para 3 influenciou de maneira positiva a tendência à retrogradação, dureza, elasticidade e adesividade das massas, garantindo boas condições de processo e maquinabilidade. Essas massas resultaram em cookies mais macios. Os cookies com ajuste de pH, apresentaram menor taxa de espalhamento, diâmetro, espessura e volume específico.

Em relação à cor dos cookies, pode-se concluir que a umidade e atividade de água podem ter efeito mais significativo no desenvolvimento da coloração verde, decorrentes da oxidação do ácido clorogênico, do que o pH (meio alcalino). Na análise dos espectros do FT-IR não foram detectadas diferenças significativas nos perfis das bandas geradas, exceto pela banda gerada próxima à região 908 cm^{-1} para os cookies sem ajuste de pH, com e sem pectina, e assados por 4 minutos, o que pode estar associado às interações que favorecem o desenvolvimento da coloração verde desses *cookies*.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que farinha de girassol, apesar do alto teor de ácido clorogênico, apontado como um fator limitante na sua aplicação na indústria de alimentos, representa uma alternativa em potencial para diversificar as matrizes alimentares, além de atender as tendências de mercado e, ainda agregar valor a um subproduto da indústria. A adição de pectina não interferiu nas propriedades tecnológicas dos cookies, todavia o ajuste do pH para 3 foi capaz de afetar parâmetros importantes como a textura e coloração dos *cookies*. Dessa forma, os cookies com adição da dispersão de FG com pH ajustado para 3 e assados por 8 minutos apresentaram textura mais macia, com menor tendência à retrogradação e com coloração adequada e desejável para produtos de panificação (sem pigmentos verdes).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC Approved Methods of Analysis. American Association of Cereal Chemists. **Approved Methods of Analysis**, 11th ed. AACC International, St. Paul, MN, U.S.A., 2010.

ABIMAPI (a). Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados. Mudança no Consumo – Anuário 2020. Disponível em: < abimapi.com.br/anuario/anuario.html#your_book_name/1 >. Acesso em 25 de maio de 2020.

ADRAR, N., S.; MADANIA, K.; ADRAR, S. Impact of the inhibition of proteins activities and the chemical aspect of polyphenols-proteins interactions. **Pharma Nutrition**, v. 7, 100142, 2019.

ALARA, O., R.; ABDURAHMAN, N., H.; ISHMAEL, C., U.; AZHARI, N., H. *Vernonia cinerea* leaves as the source of phenolic compounds, antioxidants, and anti-diabetic activity using microwave-assisted extraction technique. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 533-444, 2018.

ALVES, A. C.; TAVARES, G. M. Mixing animal and plant proteins: Is this a way to improve protein technofunctionalities. **Food Hydrocolloids**, v. 97, 2019.

AIKING, H. Future protein supply. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 112-120, 2011.

ANDREWS, L., S.; GODSHALL, M., A.; MOORE, S. Sucrose Degradation under Model Processing Conditions. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 1621-1624, 2002.

BALANDRÁN-QUINTANA, R. R.; WILSON A. M. M.; MONTFORT, G. R. C.; OCAMPO, J. A. H. Plant based proteins. In: Galanakis, C. M. **Proteins: Sustainable source, processing and applications**. Academic Press: London, p. 97-130, 2019.

BERTON – CABARIN, C.; SCHROEN K. Towards new food emulsions: designing the interface and beyond. **Current Opinion in Food Science**, v. 27, p.74–81, 2019.

BeMILLER, J. N. Pectins. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. 3 ed. Indiana: Woodhead Publishing and AACC International Press, p. 303 -312, 2019.

BOZIC, M.; GORGIEVA, S.; KOKOL, V. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2388–2398, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o “Regulamento Técnico Para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos”. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_263_2005_.pdf/2b494d48-0d39-4c8d-84d1-e20ec6e9190f. Acesso em 01 de outubro de 2018.

BRITO, I. L.; SOUZA E. L.; FELEX S. S. S.; MADRUGA M. S.; YAMASHIMA F.; MAGNANI M. Nutritional and sensory characteristics of gluten-free quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) -based cookies development using an experimental mixture design. **Journal of Food Science and Technology**, 2014. DOI 10.1007/s13197-014-1659-1.

CARRÃO - PANIZZI, M. C. MANDARINO, J. M. G. Girassol: Derivados Protéicos, Documentos 74. Londrina, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA**, 27 p., 1994.

CASTRO, C., LEITE, R. M. V. B. C. Main aspects of sunflower production in Brazil. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, v. 25, p. 1-11, 2018.

CAUVAIN, S., YUNG, L. **Bakery food manufacture and quality: Water control and effects**. 2 ed. Blackwell publishing, Oxford, 289 p., 2008.

CAUVAIN, S. P. Cookies, Biscuits and Crackers: Formulation, Processing and Characteristics. In: **Reference Module in Food Science**, 2016.

CHAGAS, E. G. L.; VANIN, F. M.; GARCIA, V. A. S.; YOSHIDA, C. M. P.; CARVALHO, R. A. Enrichment of antioxidants compounds in cookies produced with camu-camu (*Myrciaria dubia*) coproducts powders. **LWT - Food Science and Technology**, 2020. Doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110472.

CHAN, S. W., CHOO W. S., YOUNG D. J., LOH, X. J. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. **Carbohydrate polymers**, v. 161, p. 118-139, 2017.

CLEF, E.; KEMPER, T. Sunflower seed preparation and oil extraction. In: FORCE, E. M.; DUNFORD N. T.; SALAS, J. J. **Sunflower chemistry, production, processing and utilizations**. 1 ed. AOC Press: Illinois, p. 187-226, 2015.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, safra 2020/21, v. 8, n. 6 p. 11-99. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>>. Acesso em 14 de março de 2021.

COOREDIG, M., YOUNG, N., DALSGAARD, T. K. Food proteins: Processing solutions and challenges. **Current opinion in Food Science**, COFS 540, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.12.010>

DAMODARAN S. Protein stabilization of emulsions and foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, 2005.

DAMODARAN, S. Amino acids, peptides and proteins. In: Damodaran, S., PARKING, K. L., FENNEMA, O. R. Fennema's. **Food Chemistry** - 4th ed.; Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 217 - 329, 2008.

DAVIDSON, I. The Biscuits. In: **Biscuit, cookie and Cracker Production – Process, Production and Equipment**. London: Academic Press, p. 1-12, 2019 (a)

DAVIDSON, I. Biscuit production. In: **Biscuit, cookie and Cracker Production – Process, production and Packing Equipment**. London: Academic Press, p. 145-164, 2019 (b)

DAVIDSON, I. Dough Piece Forming: Depositing. In: **Biscuit, cookie and Cracker Production – Process, production and Packing Equipment**. London: Academic Press, p. 67-73, 2019 (c)

DAY L. Proteins from land plants - Potential resources for human nutrition and food security. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, p. 25-42, 2013.

DAY L., GOLDING, M. Food Structure, rheology and texture. **Reference Module in Food Sciences**, 2016.

DE VRIES, H.; MIKOLAJCZAK, M.; SALMON, J., M.; ABECASSIS, J.; CHAUNIER, L.; GUESSASMA, S.; LOURDIN, D.; BELHABIB, S.; LEROY, E.; TRYSTRAM, G. Small-scale food process engineering — Challenges and perspectives. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 46, p. 122-130, 2018.

DEVI A., KHATKAR B. S. Physicochemical, rheological and functional properties of fats and oils in relation to cookie quality: a review. **Journal Food Science and Technology**, v. 53, p.3633-3641, 2016.

DICKINSON E. Stabilizing emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 710-721, 2012.

DICKINSON E. Microgels - An alternative colloidal ingredient for stabilization of food emulsions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43 p. 178-188, 2015.

EMBRAPA SOJA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Girassol, 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>>. Acesso em 25 de julho de 2018.

FASOLIN, L. H.; PEREIRA, R. N.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; ANDRADE, C. C. P.; RAMOS, O. L.; VICENTE A. A. Emergent food proteins – Towards sustainability, health and innovation. **Food Research International**, v. 125, 108586, 2019.

FU, L.; JI-CHUN, T.; LING, S., C.; CHUN, L. RVA and farinograph properties study on blends of resistant starch and wheat flour. **Agricultural Sciences in China**, v. 7, p. 812-822, 2008.

FUSTIER P.; CASTAIGNE F.; TURGEON S. L.; BILIADERIS C. G. Flour constituent interactions and their influence on dough rheology and quality of semi-sweet biscuits: a mixture design approach with reconstituted blends of gluten, water-soluble and starch fractions. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 144-158, 2008.

GABRIEL, A. Estimation of water activity from pH and Brix values of some food products. **Food Chemistry**, v.108, p.1106–1113, 2008.

GENTILE, L. Protein–polysaccharide interactions and aggregates in food formulations. **Current opinion in Colloid & Interface Science**, v. 48, p. 18-27, 2020.

GERITS, L., R.; PAREYT, B.; DELCOUR, J., A. Wheat starch swelling, gelatinization and pasting: Effects of enzymatic modification of wheat endogenous lipids. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, p. 361-366, 2015.

GÖKMEN, V. et al. Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking. **European Food Research and Technology**, v. 226, n. 5, p. 1031–1037, 2008.

GOLDSTEIN, A.; SEETHARAMAN, K. Effect of a novel monoglyceride stabilized oil in water emulsion shortening on cookie properties. **Food Research International**, v. 44, p. 1476–1481, 2011.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; KONINGSVELD, G. A.; VEREIJKEN J., M., MERCK, K., B., GRUPPEN, H., VORAGEN., A., G., J. Emulsion properties of sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 2261-2267, 2005 (a).

GONZÁLEZ-PÉREZ S., VEREIJKEN, J. M., KONINGSVELD, G. A., GRUPPEN, H., VORAGEN., A., G., J. Formation and stability of foams made with sunflower

(*Helianthus annuus*) proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 6469-6476, 2005 (b).

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; VEREIJKEN, J. M. Review – Sunflower proteins: overview of their physicochemical, structural and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 2173-2191, 2007.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S. Sunflower Proteins. In: FORCE, E. M.; DUNFORD N. T.; SALAS, J. J. **Sunflower chemistry, production, processing and utilizations**. 1 ed. AOC Press: Illinois, p. 331-393, 2015.

GHOSHAL, G.; NEGI, P. Isolation of pectin from kinnow peels and its characterization. **Food and Bioproducts Processing**, v.124, p. 342-353, 2020.

HADINEZHAD, M.; BUTLER, F. Effect of flour type and dough rheological properties on cookie spread measured dynamically during baking. **Journal of Cereal Science**, v. 49, p. 178–183, 2009.

HILL, C.; EASTOE, J. Foams: from nature to industry. **Advances in colloid and interface science**, v. 247, p. 496-513, 2017.

HOSENEY, R. C. Productos de trigo blando. In: **Principios de ciencia y tecnología de los cereales**. 1 ed. Zaragoza: Acribia S.A., p. 239-268, 1991.

HUNG, P., V.; VIEN, N., L.; PHI, N., T., L. Resistant starch improvement of rice starches under a combination of acid and heat-moisture treatments. **Food Chemistry**, 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.002) 0308-8146.

INDRANI, D.; RAO, G. V. Functions of ingredients in the Baking of Sweet Goods. In: SUMNU, S. G.; SAHIN, S. **Food Engineering Aspects of Baking Sweet Goods**; Taylor & Francis Group, p. 31-47, 2008.

Instituto Adolfo Lutz. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª edição digital). São Paulo, 2008.

JAKOBEK, L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. **Food Chemistry**, v. 175, p. 556-5677, 2015.

JIANG, W.; ZHAO, Y.; ZHU, Y.; QIN, S.; DENG, Y. Effect of dietary fiber-rich fractions on texture, thermal, water distribution, and gluten properties of frozen dough during storage. **Food Chemistry**, v. 297, 124902, 2019.

KAUR, P.; SHARMA, P.; KUMAR, V.; PANGHAL, A.; KAUR, J.; GAT, Y. Effect of addition of flaxseed flour on phytochemical, physicochemical, nutritional, and textural properties of cookies. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v.18, p. 372–377, 2019.

KEPPLER, J. K.; SCHWARZ, K.; GOOT, A. T. Covalent modification of food proteins by plant-based ingredients (polyphenols and organosulphur compounds): A commonplace reaction with novel utilization potential. **Trends in Food Science & Technology**, v. 101, p. 38-49, 2020.

KREPS, F.; VRBIKOVÁ, L.; SCHMIDT, S. Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p. 1572-1582, 2014.

KWEON, M., SLADE, L., LEVINE, H., MARTIN, R., SOUZA, E. Exploration of sugar functionality in sugar-snap and wire-cut cookie baking: implications for potential sucrose replacement or reduction. **Cereal Chemistry**, v. 86, n. 04, p. 425-433, 2009.

LARA, E.; CORTÉS, P.; BRIONES, V.; PEREZ, M. Structural and physical modifications of corn biscuits during baking process. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 622-630, 2011.

LE BOURVELLEC, C.; RANARD, C., M., G., C. Interactions between Polyphenols and Macromolecules: Quantification Methods and Mechanisms. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, p. 213-248, 2012.

LEE Y-Y., TANG, T-K., PHUAH E-T., ALITHEEN, N., B., M. TANC, C-P., LAI, O-M. New functionalities of Maillard reaction products as emulsifiers and encapsulating agents, and the processing parameters: a brief review. **Journal of Science Food Agriculture**, v. 97, p. 1379-1385, 2017.

LI, W., Zhang, W., Gong, S., Gu, X., Yu, Y., Wu, J., Wang, Z. Low and high methoxyl pectin lowers on structural change and digestibility of fried potato starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 132, 109853, 2020. doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109853.

LIANG, S., WERE, L., M. Chlorogenic acid oxidation-induced greening of sunflower butter cookies as a function of different sweeteners and storage conditions. **Food Chemistry**, v. 241, p. 135-142, 2018.

LOMASCOLO A., UZAN-BOUKHRIS E., SIGOILLOT J., FINE F. Rapeseed and sunflower meal: a review on biotechnology status and challenges. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 95, p. 1105-1114, 2012.

LUO, X., ARCOT J., GILL T., LOUIE J. C. W., RANGAN A. A review of food reformulation of baked products to reduce added sugar intake. **Trends in Food Science & Technology**, v. 86, p. 412-425, 2019.

MA, F.; BAIK, B., K. Soft wheat quality characteristics required for making baking powder biscuits. **Journal of Cereal Science**, 2017. doi: 10.1016/j.jcs.2017.10.016.

MAACHE-REZZOUG Z.; BOUVIER J. M.; ALLAF K.; PATRAS C. Effect of principal ingredients on rheological behavior of biscuit dough and on quality of biscuits. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 23-42, 1998.

MANLEY D. Manual 1: Ingredients. In: **Biscuit, cookie and cracker manufacturing manuals**. Woodhead Publishing Limited, England, 82 p., 1998.

MANLEY D. Emulsifiers (surfactants) and antioxidants as biscuit ingredients. In: **Manley's technology of biscuits, crackers, and cookies**, Woodhead Publishing, 2011.

McCLEMENTS, D. J. Biopolymers in Food Emulsion, In: S. Kasapis, I.T. Norton, J.B. Ubbink (Eds.), **Modern biopolymer science: bridging the divide between fundamental treatise and industrial application**, Academic Press, Elsevier, New York, p. 129-166, 2009.

McCLEMENTS, D. J., JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 55-79, 2018.

MILLER, R. Leavening agents. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ F. **Encyclopedia of Food and Health**. 1 ed. Academic Press, p.523 – 528, 2016.

MIN, B.; BAE, Y.; LEE, H., G.; YOO, S.; LEE, S. Utilization of pectin-enriched materials from apple pomace as a fat replacer in a model food system. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5414–5418, 2010.

MORAES K. S.; ZAVAREZE E. R.; MIRANDA M. Z.; SALAS-MELLADO M. M. Avaliação tecnológica de biscoitos tipo cookie com variações nos teores de lipídio e de açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p.233-242, 2010.

MOURE A., SINEIRO J., DOMÍNGUEZ H., PARAJO J. C. Functionality of oilseed protein products: A review. **Food Research International**, v. 39, p. 945-963, 2006.

NACZK, M; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

NÁTHIA-NEVES, G.; ALONSO, E. Valorization of sunflower by-product using microwave-assisted extraction to obtain a rich protein flour: Recovery of chlorogenic acid, phenolic content and antioxidant capacity, **Food and Bioproducts Processing**, 2020. doi.org/10.1016/j.fbp.2020.10.008.

NOOSHKAM, M., VARIDI, M., BASHASH, M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems. **Food Chemistry**, v. 275, p. 644-660, 2019.

OOMS, N.; DELCOUR, J., A. How to impact gluten protein network formation during wheat flour dough making. **Current opinion in Food Science**, v. 25, p. 88-87, 2019.

OZDAL, T.; CAPANOGLU, E.; ALTAY, F. A review on protein–phenolic interactions and associated changes. **Food Research International**, v. 51, p. 954-970, 2013.

OZULKU, G., YILDIRIM, R. M., TOKER, O. S., KASURU S., DURAK, M. Z. Rapid Detection of Adulteration of Cold Pressed Sesame Oil Adulterated with Hazelnut, Canola, and Sunflower oils Using ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric. **Food Control**, 2017. doi: 10.1016/j.foodcont.2017.06.034.

PAREYT, B., WILDERJANS, E., GOESAERT, H., BRIJS, K., DELCOUR, J., A. The role of gluten in a sugar-snap cookie system: A model approach based on gluten-starch blends. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 863-869, 2008.

PAREYT B., BRIJS K., DELCOUR J. A. Impact of Fat on Dough and Cookie Properties of Sugar-Snap Cookies. **Cereal Chemistry**, v. 87, p. 226-230, 2010.

PAULSON, L. C.; WRIGLEY, C. W. Cookies and crackers: commercial production. In: WRIGLEY, C. W. **Encyclopedia of Food Grains**. 2 ed. Academic Press, p. 59-63, 2016.

QUAN, H.; BENJAKULA, S.; SAE-LEAWA, T.; BALANGEC, A., K.; MAQSOOD, S. Protein-polyphenol conjugates: Antioxidant property, functionalities and their applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 507-517, 2019.

RAGAEI, S.; ABDEL-AAL, E. M. Pasting properties of starch and protein in selected cereals and quality of their food products. **Food Chemistry**, v. 95, p. 9-18, 2006.

REDDY, C. K.; LUAN, F.; XU, B. Morphology, crystallinity, pasting, thermal and quality characteristics of starches from adzuki bean (*Vigna angularis L.*) and edible kudzu (*Pueraria thomsonii Benth*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 354–362, 2017.

RODRIGUES, I. M.; COELHO, J. F. J.; CARVALHO, M. G. V. S. Isolation and valorization of vegetable proteins from oilseed plants: Methods, limitations and potential. **Journal of Food Engineering**, v. 109(3), p. 337–346, 2012.

SA, A. A. G.; MORENO, F. Y. M.; CARCIOFI, B. A. M. Plant proteins as high-quality nutritional source for human diet. **Trends in Food Science and Technology**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.011>.

SAEED M., CHERYAN M. Chlorogenic acid Interactions with sunflower proteins. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, n. 05, p. 1270-1274, 1989.

SALGADO, P. R.; ORTIZ, S. E. M.; PETRUCCELLI, S.; MAURI, A. N. Functional food ingredients based on sunflower protein concentrates naturally enriched with antioxidant phenolic compounds. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 89, p. 825-836, 2012.

SANTOS, E. E. et al. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FTIR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification. **Food Hydrocolloids**, v. 107, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105921>.

SEILER, G. J.; GULYA, T. J. Sunflower: Overview. **Encyclopedia of Food Grains** (Second Edition), v. 1, p. 247-253, 2016.

SCHMITT, C.; SANCHEZ, C.; DESOBRY-BANON, S.; HARDY, J. Structure and Technofunctional properties of Protein-Polysaccharide Complexes: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 8, p. 689-753, 1998.

SCHMITT C., TURGEON S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 63-70, 2011.

SIVAM, A., S.; SUN-WATERHOUSE, D.; PERERA, C., O.; WATERHOUSE, G., I., N. Exploring the interactions between blackcurrant polyphenols, pectin and wheat biopolymers in model breads; a FTIR and HPLC investigation. **Food Chemistry**, v. 131, p. 802-810, 2012.

SIVAM, A., S.; SUN-WATERHOUSE, D.; PERERA, C., O.; WATERHOUSE, G., I., N. Application of FT-IR and Raman spectroscopy for the study of biopolymers in breads fortified with fibre and polyphenols. **Food Research International**, v. 50, p. 574-585, 2013.

SOSULSKI F. Organoleptic and nutritional effects of phenolic compounds on oilseed protein products: a review. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 56, p. 711-715, 1979.

SUN-WATERHOUSE D., ZHAO M., WATERHOUSE G. I. N. Protein modification during ingredient preparation and food processing: Approaches to improve food processability and nutrition. **Food Bioprocess Technology**, v. 07, p. 1853-1893, 2014.

SYKES, G. B., DAVIDSON, I. **Ingredients: An Introduction. Biscuit, cookie, cracker process and recipes**, v. p. 195-202, 2020

TANHEHCO E. J.; NG P. K. W.; In: SUMNU, S. G.; SAHIN, S. **Food Engineering Aspects of Baking Sweet Goods**; Taylor & Francis Group, p. 31-49, 2008.

TIREKI, S. Technology of cookie production. In: SUMNU, S. G.; SAHIN, S. In: **Food Engineering Aspects of Baking Sweet Goods**; Taylor & Francis Group, p. 159-173, 2008.

USDA. United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Markets and Trade, April 2021. Disponível em: < <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf> >. Acesso em 14 de fevereiro de 2021.

WADE, P. Biscuits, cookies and crackers. In: **The principles of the craft**. Elsevier Applied Science Publishers, England, 176 p., 1988.

WALSTRA, P., VLIET, T. V. Dispersed systems: basic considerations. In: DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry** - 4th ed.; Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 783-847, 2008.

WEDER, J. K. P., BELITZ H-D. Protein / Functional Properties. In: **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, 2 ed. p. 4835 - 4841, 2003.

WEISZ G. M., KAMMERER D. R., CARLE R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn. **Food Chemistry**, v. 115, p. 758-765, 2009.

WILDERMUTH S. R.; YOUNG E. E.; WERE L. M. Chlorogenic acid oxidation and its reaction with sunflower proteins to form green-colored complexes.

Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v.00, p. 1-14, 2016.

WILLATS W. G. T., KNOX J. P., MIKKELSEN J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97-104, 2006.

YAMASHITA, Y., MIYAHARA, R., SAKAMOTO, K. **Emulsion and emulsification technology**. In: *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, p. 489-505, 2017.

YENER M. E. Cookie dough rheology. In: SUMNU, S. G.; SAHIN, S. In: **Food Engineering Aspects of Baking Sweet Goods**; Taylor & Francis Group, p. 121-147, 2008.

ZAIDUL, I. S. M.; YAMAUCHI, S. K.; HASHIMOTO N.; NODA T. RVA study of mixtures of wheat flour and potato starches with different phosphorus contents. *Food Chemistry*, v 102, p. 1105-1111, 2007.

ZHANG, M., SUN, C., LI, Q. Interaction between the polysaccharides and proteins in semisolid food systems. **Encyclopedia of Food Chemistry**, v. 2, p. 439-445, 2019.