



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Cereal Chocotec

RAQUEL CAROLINA GIAROLA

**OBTENÇÃO DE MICROGÉIS DE FARINHA DE GIRASSOL E COMPLEXOS
ELETROSTÁTICOS DE FARINHA DE GIRASSOL-PECTINA: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FUNCIONAIS E APLICAÇÃO EM BOLOS**

CAMPINAS
2018

RAQUEL CAROLINA GIAROLA

**OBTENÇÃO DE MICROGÉIS DE FARINHA DE GIRASSOL E COMPLEXOS
ELETROSTÁTICOS DE FARINHA DE GIRASSOL-PECTINA: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FUNCIONAIS E APLICAÇÃO EM BOLOS**

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

Aluno: Raquel Carolina Giarola

Orientador: Profa. Dra. Mitie Sônia Sadahira

Coorientador: Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Raquel Carolina Giarola e orientada pelo Profa. Dra. Mitie Sônia Sadahira

CAMPINAS

2018

Agência: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)
Nº do proc.: projeto 402022/2014-9 e bolsa 130428/2016-7

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Bibliotecária Lucilene Paulina da Silva CRB/8 - 8507
Biblioteca Central do ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos.

G435o Giarola, Raquel Carolina.

Obtenção de microgéis de farinha de girassol e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina: avaliação das propriedades funcionais e aplicação em bolos. Raquel Carolina Giarola. / Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2018.

116 f.

Profa. Dra. Mitie Sônia Sadahira.

1. Biopolímeros. 2. Interações Eletrostáticas. 3. Proteínas Vegetais. 4. Sustentabilidade. 5. RVA. I. ITAL / CEREAL CHOCOTEC - Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate. II. Giarola, Raquel Carolina. III. Título.

Título em inglês: Obtaining of sunflower meal microgels and electrostatic complexes of sunflower meal-pectin: evaluation of functional properties and application in cakes

Key-words: Biopolymers; electrostatic interactions; plant proteins; sustainability; RVA

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Mitie Sônia Sadahira

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima

Profa. Dra. Flavia Maria Netto

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Data da Defesa: 28/08/2018

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Raquel Carolina Giarola, aprovada pela Comissão Julgadora em 28/08/2018.

Profa. Dra. Mitie Sonia Sadahira
Instituto de Tecnologia de Alimentos (Presidente)

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima
Instituto de Tecnologia de Alimentos (Coorientadora)

Profa. Dra. Flavia Maria Netto
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP (titular)

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP (titular)

Dra. Carla Léa de Camargo Vianna Cruz
Instituto de Tecnologia de Alimentos (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

Aos meus pais, Wladimir e Haydee, e à minha irmã, Leila,
com carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me proporcionar tantas oportunidades incríveis de crescimento e aprendizado pessoal e profissional, por sempre me acompanhar e cuidar de mim.

Aos meus pais, Wladimir e Haydee, pelo zelo, carinho, presença, apoio e esforços incondicionais para cuidar de mim e permitir a realização de cada um dos meus sonhos, especialmente, durante toda a jornada do mestrado.

À minha irmã, Leila, por estar ao meu lado em todas as aventuras e instigar minha evolução pessoal e profissional.

À minha família (tios, primos, avós, padrinhos) por estarem sempre presentes, comemorando minhas vitórias e me incentivando nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos de Jundiaí, de Campinas e da FEA, especialmente a Fernanda, a Amanda e a Sarah, por acompanharem e incentivarem meus projetos, mesmo que, muitas vezes, à distância.

Ao CNPEM e LNBIO (Fernanda e Scarleti, do laboratório) pelo excelente atendimento e trabalho, contribuindo em minha análise de caracterização térmica da farinha de girassol.

À UNICAMP/FEA, representados pela Eliana do laboratório da Profa. Dra. Flávia (DEPAN) e pela Vanessa, do laboratório da Profa. Dra. Rosiane (DEA), que me auxiliaram nas análises de composição centesimal, eletroforese e potencial zeta das amostras.

À banca, professoras Dra. Flávia Maria Netto e Dra. Rosiane Lopes da Cunha, que se dispuseram prontamente a contribuir com meu projeto, desde à qualificação, pelos direcionamentos nos experimentos, sugestões, e contribuições com análises em seus laboratórios.

A todos os pesquisadores e professores envolvidos no programa de Pós-Graduação do ITAL.

À Rosa Maria Vercelino Alves e ao CETEA/ITAL, pela doação de material de embalagem para os bolos e permissão para o uso da câmara de armazenamento.

À Elenice, da secretaria da pós, pela amizade e por sempre contribuir no que fosse necessário.

Aos amigos da pós da primeira turma, que me acolheram tão especialmente, ainda como aluna especial, e aos amigos da segunda turma, pela amizade, carinho e companhia nas disciplinas cursadas.

À minha amiga, Isabela, por estar presente desde o início de tudo no estágio no Cereal Chocotec (ano de 2013), sempre me incentivando e compartilhando momentos de estudo e da vida.

À Ana Clara, que esteve junto comigo horas e horas no laboratório, por toda a ajuda na realização dos experimentos e pelos diversos momentos de trabalho e descontração.

À Julia, pela ajuda na produção dos infinitos bolinhos para as análises e na confecção das embalagens.

Ao Cereal Chocotec, pesquisadores e funcionários, pela oportunidade de realizar meu projeto, oferecendo todas as condições necessárias, físicas e pessoais, e pela amizade de cada um, me acolhendo como pequena integrante dessa equipe maravilhosa.

À minha orientadora, Profa. Dra. Mitie Sonia Sadahira, por desde o início se dispor em me orientar no desenvolvimento do projeto de mestrado. Por todas as conversas e contribuições nos experimentos e trabalho escrito, pela paciência, preocupação, confiança e carinho, com aprendizados para o trabalho e para a vida.

À minha coorientadora, Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima, pelas contribuições no projeto, auxílio na execução de etapas do trabalho, paciência, amizade e confiança.

À Fernanda Zaratini Vissotto, por ser uma de minhas grandes incentivadoras, possibilitando minha primeira oportunidade no Cereal Chocotec/ITAL, pela amizade, carinho e sempre confiando no meu trabalho.

Ao Flávio Martins Montenegro, pela contribuição nos primeiros testes dos bolos, auxílio nas análises de farinha de trigo e com os equipamentos, e diversas dicas.

À Roseli Ferrari, do CCQA/ITAL, pelo gerenciamento dos assuntos relacionados ao projeto e ao CNPq.

Ao Instituto Fraunhofer – IVV (Freising, Alemanha), pelo fornecimento da farinha de girassol para a realização do projeto de mestrado, e todas as pessoas diretamente envolvidas: Peter, Stephanie, Isabel, Andrea, Daria, Dieter, Michael, e

indiretamente, pela oportunidade de conhecer e trabalhar no Instituto por um curto período de tempo, pela atenção e diversas contribuições para que tivesse todo o necessário para o meu bem-estar e desenvolvimento das análises planejadas.

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo parcial financiamento da etapa realizada na Alemanha.

RESUMO

As proteínas de origem animal são consumidas e aplicadas como ingredientes, entretanto, apresentam impactos ambientais e alto custo de produção. Assim, o uso da farinha de girassol, subproduto da indústria de extração de óleo, é uma alternativa sustentável à proteína animal, com maior valor agregado a esse subproduto. Portanto, esse estudo visou avaliar a formação e propriedades funcionais de microgéis de farinha de girassol e complexos eletrostáticos com pectina e sua aplicação em bolos. Na primeira parte do estudo, foram avaliadas a formação e características dos microgéis e complexos eletrostáticos com 4% de concentração total de biopolímeros (farinha de girassol – FG e pectina – P) p/p nas proporções FG:P 1:0, 25:1, 15:1 e 5:1 p/p à temperatura ambiente e 98 °C no pH 3,7, além das propriedades espumantes e emulsificantes dessas dispersões. As interações eletrostáticas entre a farinha de girassol e a pectina foram observadas pelas análises de opacidade e reológicas das dispersões de FG:P. O aquecimento da dispersão na proporção FG:P 1:0 levou à formação de microgéis de farinha de girassol. Espumas da proporção FG:P 25:1 à temperatura ambiente e 1:0 a 98 °C apresentaram aumento da estabilidade em relação à desproporção, enquanto as demais dispersões resultaram na diminuição da drenagem e da coalescência. Emulsões preparadas das dispersões nas proporções FG:P 25:1, 15:1 e 5:1 à temperatura ambiente mostraram menor tamanho das gotículas de óleo e melhor estabilidade à cremação quando comparadas às proporções a 98 °C, e a adição de pectina também contribuiu para reduzir a floculação. Na segunda parte do estudo, a substituição do ovo por farinha de girassol (FG) ou complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) produziram mudanças tecnológicas na massa e no produto forneado. A formulação com FG apresentou a melhor aeração da massa. A utilização de FG ou FG-P aumentou a viscosidade inicial da massa e a formulação com FG-P mostrou menor pico de viscosidade na análise de RVA. Esses comportamentos resultaram em menor volume específico dos bolos, colapso da estrutura dos bolos da formulação com FG e maior firmeza e poros de menor tamanho nos bolos da formulação com FG-P. Os bolos da formulação com FG apresentaram cor verde e escurecimento do miolo enquanto

que nos bolos com complexos eletrostáticos FG-P, não foi observado este efeito. Os complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina melhoraram a formação da estrutura e a cor, porém ajustes ainda são necessários para aumentar o volume específico e a maciez dos bolos.

Palavras-chave:

Biopolímeros; interações eletrostáticas; proteínas vegetais; sustentabilidade; RVA

ABSTRACT

Proteins animal origin are consumed and applied such as ingredients, however present environmental impact and high production cost. Therefore, the use of sunflower meal, by-product from oil extraction industry, is a sustainable alternative to animal protein, with higher added value to this by-product. Therefore, this study aimed to evaluate the formation and functional properties of sunflower meal microgels and electrostatic complexes with pectin and its application in cakes. In the first part of the study the formation and characteristics of microgels and electrostatic complexes with 4% total biopolymer concentration (sunflower meal – SM and pectin – P) (w/w) in the SM:P ratio 1:0, 25:1, 15:1 and 5:1 (w/w) at room temperature and 98 °C, at pH 3.7 were evaluated, besides foaming and emulsifying properties of these dispersions. The electrostatic interactions between sunflower meal and pectin were observed by opacity and rheological analysis of SM:P dispersions. The heating of the dispersion in the SM:P ratio 1:0 led to sunflower meal microgel formation. Foams from SM:P ratio 25:1 at room temperature and 1:0 at 98 °C showed increased stability in relation to disproportionation, whereas the other dispersions resulted in decreased the drainage and coalescence. Emulsions prepared from dispersions in the SM:P ratio 25:1, 15:1 e 5:1 at room temperature showed smaller size oil droplets and greater stability to the creaming, when compared to SM:P ratios at 98 °C, and the pectin addition also contributed to reduce the flocculation. In the second part of the study, the egg replacement to sunflower meal (SM) or electrostatic complexes sunflower meal-pectin (SM-P) produced technological changes in batter and baked product. Formulation with SM presented the best batter aeration. The use of SM or SM-P increased initial viscosity of batter and formulation with SM-P showed less viscosity peak in the RVA analysis. These behaviors resulted in a lower specific volume in the cakes, cakes structure collapse in the formulation with SM and greater firmness and pores smaller sizes in the cakes of formulation with SM-P. Cakes of formulation with SM presented green color and darkening of cake crumb whereas in the cakes with electrostatic complexes SM-P, this effect was not observed. Electrostatic complexes sunflower meal-pectin

improved structure formation and the color, but adjustments are still necessary to increase the specific volume and the softness of the cakes.

Key words:

Biopolymers; electrostatic interactions; plant proteins; sustainability; RVA

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
SUMÁRIO.....	xii
LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xix
INTRODUÇÃO	1
Objetivos.....	2
Objetivo principal.....	2
Objetivos específicos	2
CAPÍTULO 1.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. Girassol.....	4
1.1 Produção mundial e brasileira de girassol.....	4
1.2 Processamento da semente de girassol: obtenção de óleo e farinha	5
1.3 Qualidade nutricional e compostos fenólicos da farinha de girassol	6
2. Propriedades funcionais das proteínas.....	8
2.1 Espumas	9
2.2 Emulsões.....	10
2.3 Complexos eletrostáticos proteínas-polissacarídeos	11
2.4 Microgéis	13
2.5 Proteínas de girassol.....	15
2.5.1 Aplicações das proteínas da farinha de girassol	16
3. Bolos.....	16
3.1 Ingredientes contendo proteínas na formulação de bolo.....	17
3.1.1 Farinha de trigo	17

3.1.2 Ovos	18
3.1.3 Leite.....	19
3.2 Tendências de produtos	19
Referências bibliográficas	22
CAPÍTULO 2.....	34
PROPRIEDADES ESPUMANTES E EMULSIFICANTES DE MICROGÉIS DE FARINHA DE GIRASSOL E PECTINA.....	34
1.Introdução	35
2. Materiais e métodos	37
2.1 Materiais	37
2.2 Preparo das dispersões de biopolímeros.....	38
2.2.1 Potencial zeta	38
2.2.2 Opacidade.....	39
2.2.3 Reologia.....	39
2.3 Estudo das propriedades espumantes.....	39
2.3.1 Capacidade espumante (overrun).....	39
2.3.2 Estabilidade das espumas	40
2.3.2.1 Drenagem	40
2.3.2.2 Taxa de crescimento de bolha (V_{bolha})	40
2.4 Estudo das propriedades emulsificantes	40
2.4.1 Distribuição de tamanho e tamanho médio das gotículas.....	41
2.4.2 Microscopia óptica	41
2.4.3 Estabilidade das emulsões	41
2.5 Análise estatística	41
3. Resultados e discussão.....	41
3.1 Estudo da formação dos microgéis e complexos eletrostáticos.....	41
3.2 Avaliação das propriedades espumantes	48

3.3 Avaliação das propriedades emulsificantes	51
4. Conclusões.....	57
Agradecimentos	58
Referências bibliográficas	58
CAPÍTULO 3.....	65
AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO OVO POR FARINHA DE GIRASSOL E COMPLEXOS ELETROSTÁTICOS DE FARINHA DE GIRASSOL-PECTINA EM BOLOS	65
1. Introdução	66
2. Materiais e métodos	67
2.1 Materiais	67
2.2 Métodos	68
2.2.1 Preparo do ovo e seus substitutos	68
2.2.2 Preparo da massa e forneamento.....	68
2.2.3 Propriedades de viscosidade	70
2.2.4 Densidade específica da massa de bolo	71
2.2.5 Microscopia óptica da massa de bolo	71
2.2.6 Análises dos bolos	71
2.2.6.1 Volume específico.....	71
2.2.6.2 Umidade.....	72
2.2.6.3 Atividade de água	72
2.2.6.4 Cor	72
2.2.6.5 Textura.....	72
2.2.6.6 Análise da estrutura do miolo dos bolos	72
2.3 Análise estatística	73
3. Resultados e discussão.....	73
3.1 Avaliação das propriedades de viscosidade	73

3.2 Caracterização da massa de bolo.....	76
3.3 Caracterização dos bolos	79
3.4 Avaliação dos bolos durante a estocagem	84
4. Conclusões.....	87
Agradecimentos	88
Referências bibliográficas	88
CONCLUSÕES GERAIS	93
ANEXO	95

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Fluxograma de extração do óleo e obtenção da farinha de girassol.....	6
Figura 2. Estrutura química do ácido clorogênico	7
Figura 3. Possíveis arranjos na mistura de biopolímeros.....	12
Figura 4. Estrutura química da pectina.....	13

CAPÍTULO 2

Figura 1. Potencial zeta (mV) em função do pH para FG, P e suas misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1.....	42
Figura 2. Opacidade dos microgéis de FG e complexos eletrostáticos nas proporções FG:P 1:0, 25:1, 15:1 e 5:1 no pH 3,7 à (a) $T_{ambiente}$ e (b) com aquecimento a 98 °C. Letras iguais, no mesmo gráfico, indicam que não houve diferença estatística entre si ($p>0,05$).....	44
Figura 3. Viscosidade (Pa.s) em função da taxa de deformação (s^{-1}) dos microgéis de FG, da pectina (P) e complexos eletrostáticos das misturas FG:P preparados no pH 3,7 à $T_{ambiente}$ e 98 °C.....	45
Figura 4. Propriedades viscoelásticas (G' , módulo elástico, e G'' , módulo viscoso) em função da frequência (s^{-1}) dos microgéis de FG e complexos eletrostáticos das misturas FG:P no pH 3,7 (a) à $T_{ambiente}$ e (b) a 98 °C.....	47
Figura 5. Resultados das medidas de <i>Overrun</i> (%), (a) à $T_{ambiente}$ e (b) a 98 °C, Drenagem (%), (c) à $T_{ambiente}$ e (d) a 98 °C, e V_{bolha} (%BS/min), (e) à $T_{ambiente}$ e (f) a 98 °C, das espumas obtidas com as diferentes dispersões de FG e misturas FG:P	

no pH 3,7. Letras iguais, no mesmo gráfico, indicam que não houve diferença estatística ($p > 0,05$).....49

Figura 6. Distribuição do tamanho das gotículas das emulsões preparadas com as diferentes dispersões de FG e misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1, no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C.....52

Figura 7. Microscopia óptica da emulsões no aumento de 20x preparadas com as dispersões nas proporções FG:P (a) 1:0 à T_{ambiente} , (b) 25:1 à T_{ambiente} , (c) 15:1 à T_{ambiente} , (d) 5:1 à T_{ambiente} , (e) 1:0 a 98 °C, (f) 25:1 a 98 °C, (g) 15:1 a 98 °C e (h) 5:1 a 98 °C, no pH 3,7.....53

Figura 8. Perfis de *backscattering* (%BS) versus o comprimento do tubo de vidro (mm), do fundo (lado esquerdo) para o topo (lado direito), das diferentes emulsões preparadas com as dispersões de proporções FG:P (a) 1:0 à T_{ambiente} , (b) 1:0 a 98 °C, (c) 25:1 à T_{ambiente} , (d) 25:1 a 98 °C, (e) 15:1 à T_{ambiente} , (f) 15:1 a 98 °C, (g) 5:1 à T_{ambiente} e (h) 5:1 a 98 °C, e pH 3,7.....54

Figura 9. Delta BS (%) em função do tempo (h) para as emulsões preparadas com as diferentes dispersões FG e misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1, no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C.....56

CAPÍTULO 3

Figura 1. Etapas de preparo dos bolos.....70

Figura 2. Perfis de viscosidade do analisador rápido de viscosidade (RVA) da farinha de trigo (FT) e misturas: com ovo (FT+O), com farinha de girassol (FT+FG) e com complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FT+FG-P).....74

Figura 3. Microscopia óptica da massa de bolo das formulações com (a) ovo – O, (b) farinha de girassol – FG e (c) complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina – FG-P, no aumento de 10x.....	79
Figura 4. Imagens da estrutura dos bolos das formulações com ovo (O), à esquerda, com farinha de girassol (FG), imagem central, e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P), à direita.....	81
Figura 5. Imagens coloridas (à esquerda) e binárias (à direita) da região central das fatias de bolo de cada formulação (O, FG e FG-P) utilizadas para a avaliação do miolo dos bolos.....	84
Figura 6. Resultados das análises de (a) umidade, (b) atividade de água, parâmetros de cor (c) L*, (d) a*, (e) b* e (f) textura dos bolos durante o armazenamento.....	85
Figura 7. Imagens da estrutura dos bolos das formulações com ovo (O), à esquerda, com farinha de girassol (FG), imagem central, e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P), à direita.....	87

ANEXO

Perfis de transmitância (%T) versus o comprimento do tubo de vidro (mm), do fundo (lado esquerdo) para o topo (lado direito), das diferentes emulsões preparadas com as dispersões de proporções FG:P (a) 1:0 à T _{ambiente} , (b) 1:0 a 98 °C, (c) 25:1 à T _{ambiente} , (d) 25:1 a 98 °C, (e) 15:1 à T _{ambiente} , (f) 15:1 a 98 °C, (g) 5:1 à T _{ambiente} e (h) 5:1 a 98 °C, e pH 3,7.....	95
---	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Funcionalidades, alimentos e tipo de proteínas envolvidas.....8

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Parâmetros K e n da lei da potência dos microgéis de FG, complexos eletrostáticos das misturas FG:P e da pectina (P) no pH 3,7.....45

Tabela 2. Diâmetro médio $D_{4,3}$ (μm) e polidispersibilidade da distribuição de tamanho das gotículas das emulsões preparadas com as dispersões FG e misturas FG:P no pH 3,7.....53

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Formulações de bolo controle (O) e com farinha de girassol (FG) ou complexos eletrostáticos com farinha de girassol-pectina (FG-P).....69

Tabela 2. Propriedades de viscosidade da farinha de trigo e misturas com ovo (FT+O), farinha de girassol (FT+FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FT+FG-P).....74

Tabela 3. Densidade específica e propriedades de viscosidade das massas de bolo formuladas com ovo e seus substitutos.....77

Tabela 4. Efeito do ovo e seus substitutos no volume específico, umidade, atividade de água, cor (L^* , a^* , b^*) e firmeza dos bolos.....80

Tabela 5. Parâmetros calculados a partir da análise de imagens do miolo dos bolos das diferentes formulações.....83

INTRODUÇÃO

A procura por fontes proteicas vem aumentando há anos, devido ao crescimento populacional e seus requisitos alimentares e, também, pelo interesse em novas fontes de proteínas para a aplicação como ingredientes em produtos alimentícios. As proteínas de origem animal apresentam elevados custos e impactos ambientais negativos, enquanto que as proteínas vegetais aparecem como uma alternativa sustentável e competitiva (GONZÁLEZ-PEREZ; VEREIJKEN, 2007; MOURE et al., 2006; SCHWARTZ et al., 2015).

A utilização da farinha de girassol, subproduto da extração de óleo, apresenta-se como uma fonte alternativa de proteínas, que podem ter suas propriedades funcionais e nutricionais aproveitadas na produção de alimentos pelas indústrias, agregando maior valor a este subproduto. Entretanto, a presença de compostos fenólicos, especialmente o ácido clorogênico, dificulta sua aplicação. No sentido de melhorar a cor e as propriedades funcionais da farinha de girassol, microgéis e complexos eletrostáticos de biopolímeros podem ser produzidos (SCHMITT; TURGEON, 2011).

As propriedades funcionais das proteínas do ovo têm importância significativa na produção de bolos, pois a massa é uma emulsão do tipo óleo em água contendo bolhas de ar retidas na fase gordurosa, além de contribuírem na estruturação do produto durante o forneamento (BENNION; BAMFORD, 1997). A farinha de girassol pode atuar como substituto do ovo e na isenção de ingredientes de origem animal, considerada uma tendência de alimentação, além de ser uma alternativa para as pessoas com restrições alimentares (LIN et al., 2017).

ESTRUTURAÇÃO DO TEXTO

A presente dissertação foi estruturada da seguinte forma:

Capítulo 1. *Revisão bibliográfica* – Informações gerais sobre o girassol e a produção de farinha, proteínas e suas propriedades funcionais, complexos eletrostáticos e microgéis, bolos e tendências de produtos;

Capítulo 2. *Propriedades espumantes e emulsificantes de microgéis de farinha de girassol e pectina* – Capítulo com o estudo sobre a formação de microgéis de

farinha de girassol com diferentes proporções de pectina e variação na temperatura e avaliação das propriedades espumantes e emulsificantes destes microgéis formados;

Capítulo 3. Avaliação da substituição do ovo por farinha de girassol e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina em bolos – Este capítulo apresenta o preparo de bolos com a substituição do ovo nas formulações e a avaliação da qualidade tecnológica nas diferentes etapas (preparo da massa, bolo após o forneamento e estocagem do produto), comparando os efeitos;

Conclusões gerais. Principais resultados e conclusões obtidas no trabalho.

OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

Estudar a formação e as propriedades espumantes e emulsificantes de microgéis de farinha de girassol (FG) e complexos eletrostáticos com pectina (P) e avaliar a aplicação em bolos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a FG quanto a sua composição centesimal;
- Caracterizar as proteínas da FG quanto ao seu perfil eletroforético, propriedades físicas e térmicas;
- Estudar as propriedades espumantes (interface ar/água) e emulsificantes (interface óleo/água) dos microgéis e complexos eletrostáticos obtidos da mistura de biopolímeros em diferentes proporções de proteínas da FG:P e temperaturas (ambiente e 98 °C), bem como caracterizá-los;
- Avaliar o efeito da substituição das proteínas do ovo por FG e complexos eletrostáticos com pectina na etapa de preparo da massa, no bolo após o forneamento e durante o seu armazenamento, a fim de obter um produto com características tecnológicas adequadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENNION, E. B.; BAMFORD, G. S. T. **The technology of cake making** – 6th ed.; Black Academic & Professional, London, 421 p., 1997.

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

LIN, M., TAY, S. H., YANG, H., YANG, B., LI, H. Development of eggless cakes suitable for lacto-vegetarians using isolated pea proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 440-449, 2017.

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

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.

SCHWARTZ, J-M; SOLÉ, V.; GUÉGUEN, J.; ROPERS, M-H; RIAUBLANC, A.; ANTON, M. Partial replacement of β -casein by napin, a rapessed protein, as ingredient for processed foods: Thermoreversible aggregation. **LWT – Food Science and Technology**, v. 63, p. 562-568, 2015.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. GIRASSOL

1.1 PRODUÇÃO MUNDIAL E BRASILEIRA DE GIRASSOL

Segundo dados do United States Department of Agriculture (USDA), a produção mundial estimada de sementes de girassol é de 46,1 milhões de toneladas, 17,8 milhões de toneladas de óleo e 19,2 milhões de toneladas de farelo, na safra 2017/2018. Os principais produtores são Ucrânia, Rússia e União Européia (USDA, 2018). Para efeito de comparação, com base em documento do ano de 2016, em relação à safra 2002/2003, a produção de sementes foi 23,7 milhões de toneladas, e a produção de óleo e farelo foram 8 e 8,9 milhões de toneladas, respectivamente (USDA, 2016). Portanto, observa-se um aumento no cultivo e produtos derivados do girassol.

No Brasil, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção de sementes de girassol é estimada em 117,3 mil toneladas para a safra 2017/2018, tendo maior produção nos estados do Mato Grosso e Goiás (CONAB, 2018). A cultura de girassol apresenta-se como opção de rotação e sucessão de culturas, principalmente após a soja, nas regiões de produção de grãos (EMBRAPA SOJA, 2016). Essa prática pode melhorar as condições do solo e trazer efeitos positivos para o meio ambiente e/ou para a cultura sucessora (AGEITEC, 2016).

As sementes de girassol são diferenciadas como não-oleosas e oleosas. O primeiro tipo, também conhecido como tipo “*confectionery*”, serve como “*snacks*” ou para alimentação de pássaros. Caracteriza-se por sementes compridas, listradas e de casca grossa. O segundo tipo, as sementes oleosas, é menor, de cor preta e sem listras, apresentando casca mais fina e de grande aderência. Essas são utilizadas na extração de óleo e subprodutos (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; GROMPONE, 2005).

1.2 PROCESSAMENTO DA SEMENTE DE GIRASSOL: OBTENÇÃO DE ÓLEO E FARINHA

Em termos de extração de óleo, o girassol é uma das quatro culturas mais importantes a nível mundial (REN et al., 2015).

O óleo de girassol é normalmente obtido por prensagem da semente seguido por extração com solvente. A semente passa por etapas de pré-tratamento (limpeza, secagem e estocagem) que têm a função de retirar materiais estranhos, ajustar a umidade e garantir sua conservação até a extração (GROMPONE, 2005). Em seguida, é feita a preparação das sementes, que são quebradas, descascadas e acondicionadas, facilitando o rompimento de tecidos, a inativação de enzimas e a fluidez do óleo durante a extração (ROBERTSON, 1975 citado por GONZÁLEZ-PÉREZ, VEREIJKEN, 2007).

A prensagem é feita em prensa contínua e dela obtém-se o óleo bruto e a torta (KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014). A torta ainda contém em torno de 15-20% de óleo, que é extraído utilizando-se hexano ou uma mistura de hidrocarbonetos (GROMPONE, 2005). O material sólido gerado, o farelo, segue para uma etapa de evaporação do solvente e a miscela (mistura de óleo e solvente) para a etapa de destilação (KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014). Assim, tem-se o óleo bruto, que passará por etapas de refino até chegar ao consumidor, e a farinha de girassol obtida pela moagem do farelo. A seguir, o fluxograma indica as operações de extração do óleo (Figura 1).

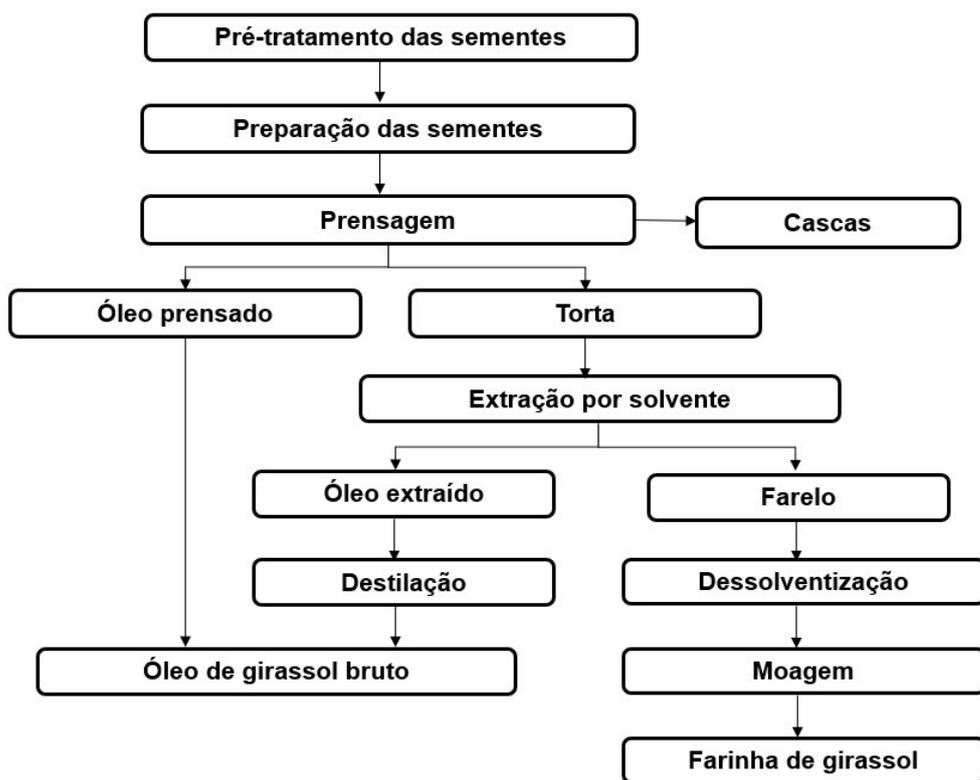


Figura 1. Fluxograma de extração do óleo e obtenção da farinha de girassol
(Fonte: baseado em GROMPONE, 2005)

1.3 QUALIDADE NUTRICIONAL E COMPOSTOS FENÓLICOS DA FARINHA DE GIRASSOL

A farinha de girassol é composta por proteínas, fibras, minerais e polifenóis. A quantidade de cada componente pode apresentar algumas alterações devido à variedade das sementes utilizadas, clima e solo da região de cultivo, método de extração do óleo (prensagem e/ou solvente) e grau de remoção das cascas (BAU et al., 1983; DAY, 2013; KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014; LOMASCOLO et al., 2012; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016). É muito rica nutricionalmente, sendo fonte de cálcio, fósforo e vitaminas do complexo B, como a tiamina e a riboflavina (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994).

O teor de compostos fenólicos na farinha depende do conteúdo de cascas e da variedade do girassol da qual ela foi obtida (KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014; WEISZ; KAMMERER; CARLE, 2009). Destacam-se os ácidos clorogênico (Figura 2) e caféico, que correspondem a aproximadamente 70% do total dos

compostos fenólicos, e o primeiro deles, presente em maior quantidade (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; SABIR; SOSULSKI; KERNAN, 1974).

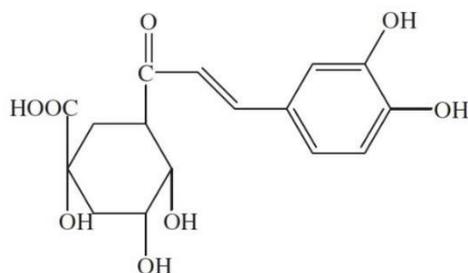


Figura 2. Estrutura química do ácido clorogênico.

(Fonte: AMAKI et al., 2011)

O ácido clorogênico, na presença de oxigênio, pode sofrer oxidação por via enzimática ou não enzimática (RAWEL; ROHN, 2010). A oxidação enzimática ocorre pela ação da polifenoloxidase, que catalisa a oxidação do ácido clorogênico, livre e solúvel, em o-quinonas que são altamente reativas. Estas se polimerizam, podendo se combinar com aminoácidos e proteínas por meio de ligações covalentes, formando pigmentos marrons (PIERPOINT, 1969; SAEED; CHERYAN, 1989). Condições de descascamento, quebra ou moagem das sementes e contato com solventes expõem seu conteúdo interno permitindo a interação com o oxigênio, enzimas e os próprios componentes (por exemplo, proteínas) favorecendo as reações de oxidação (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Principalmente em condições alcalinas, como também na presença de oxigênio, metais e aquecimento, o ácido clorogênico pode sofrer auto-oxidação, formando quinonas, que se polimerizam entre si ou com algumas frações da proteína, originando coloração verde escuro na farinha (PICKARD; JONES; TYLER, 1998 citado por GROMPONE, 2005; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016). Além disso, as interações protéicas com os compostos fenólicos podem alterar características das proteínas, como redução da solubilidade e variações na estabilidade (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; KROLL et al., 2001).

Fatores que favorecem a oxidação do ácido clorogênico são umidade, aquecimento, tempo, metais, presença de oxigênios reativos, pH elevado e

concentração desse ácido, e podem ser formados diferentes produtos, dependendo das condições de reação (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

2. PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PROTEÍNAS

As proteínas de origem animal (ovos, leite e derivados, carnes) e vegetal (provenientes de leguminosas, cereais e sementes oleaginosas) desempenham diversas funcionalidades nos produtos alimentícios, influenciando especialmente nos atributos sensoriais. Algumas dessas funções são apresentadas a seguir (Tabela 1).

Tabela 1. Funcionalidades, alimentos e tipo de proteínas envolvidas

Função	Alimento	Tipo de proteína
Solubilidade	Bebidas	Proteínas de soro de leite
Viscosidade	Sopas, molho para salada, sobremesas	Gelatina
Gelificação	Carnes, bolos, queijos	Proteínas musculares, de ovos e de leite
Elasticidade	Carnes, panificação	Proteínas musculares e de cereais
Emulsificação	Sopas, molhos, bolos, salsichas	Proteínas musculares, de ovos e de leite
Espumas	Sorvete, bolos, sobremesas	Proteínas de ovos e de leite

Fonte: Adaptada, KINSELLA, 1985 citado por Damodaran, 2008.

As funcionalidades das proteínas relacionam-se com suas propriedades físicas e químicas, entre elas podemos citar tamanho, composição e sequência de aminoácidos, cargas e sua distribuição nas moléculas, estruturas (secundária, terciária e quaternária), habilidades em interagir e/ou reagir com outros componentes (carboidratos, lipídios, proteínas, gases, sais e água), porções hidrofóbicas e hidrofílicas, e mobilidade molecular (DAMODARAN, 2008; DAY, 2013).

Para ter um bom desempenho nas propriedades interfaciais, as proteínas devem ter a capacidade de rápida adsorção na interface; habilidade para rearranjar-se e se reorientar na interface; e, uma vez na interface, interagir com as moléculas vizinhas e formar filmes viscoelásticos e coesivos, que possam ser estáveis a mudanças térmicas e mecânicas (DICKINSON, 1998).

A seguir, são apresentadas as propriedades espumantes e emulsificantes das proteínas, e a formação de complexos eletrostáticos e microgéis.

2.1 ESPUMAS

As espumas produzidas e estabilizadas por proteínas estão presentes em muitos produtos no nosso dia a dia, como é o caso de sorvetes, bolos, merengues, *mousses* e *marshmallow* (CAMPBELL; MOUGEOT, 1999).

Espumas são dispersões de fases gasosas em fases líquidas ou sólidas contínuas. Durante o batimento, as proteínas são adsorvidas na interface das duas fases, e associam-se formando um filme coesivo, por meio de interações proteína-proteína. A redução da tensão superficial facilita a formação dessa nova interface e a incorporação de bolhas de ar (DAY, 2013; WANG et al., 2012; WEDER; BELITZ, 2003).

Duas propriedades que caracterizam as espumas são a capacidade de aeração (*overrun*) e a estabilidade da espuma. A capacidade de aeração relaciona-se com a quantidade de ar incorporada durante o batimento e é determinada pelo aumento de volume da espuma. A estabilidade da espuma tem importância na vida-de-prateleira e aparência dos produtos (FOEGEDING; LUCK; DAVIS, 2006; KUROPATWA; TOLKACH; KULOZIK, 2009).

As principais instabilidades que podem ocorrer em relação às espumas são drenagem do líquido, coalescência e desproporção (Maturação de *Ostwald*). A drenagem do líquido da espuma é devido à ação da gravidade e à baixa tensão superficial, ocorrendo este efeito com a passagem de tempo (KINSELLA, 1981; WALSTRA; VLIET, 2008). Enquanto a coalescência das bolhas de ar, que pode ser definida como a união de duas ou mais delas, ocorre por instabilidades do filme que as envolve, e pela drenagem de líquido, que aproxima as bolhas (DAMODARAN, 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

A drenagem do líquido e a coalescência podem ser minimizadas, porém a desproporção ocorre mais frequentemente em alimentos, devido ao pequeno tamanho das bolhas de ar produzidas. Em virtude de a pressão interna ser maior nas bolhas pequenas em relação às maiores, ocorre a difusão de gás entre as bolhas de ar ou perda para o ar atmosférico (DAMODARAN, 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

2.2 EMULSÕES

Os produtos nos quais as proteínas atuam como emulsificantes são diversificados, incluindo os encontrados naturalmente, como leite e gema de ovo, e os processados, como maionese, manteiga, molhos para salada, sorvetes, bolos, entre outros (DAMODARAN, 2008; MANGINO, 1994).

Emulsões são definidas como dispersões de dois ou mais líquidos imiscíveis. Elas podem ser do tipo óleo/água ou água/óleo. Para a estabilização desses sistemas é necessário a presença de emulsificantes, como, por exemplo, as proteínas, que apresentam caráter anfifílico, ou seja, características polares e apolares na mesma molécula (WEDER; BELITZ, 2003). Elas atuam se adsorvendo na interface dos líquidos, reduzindo a tensão interfacial, e prevenindo a coalescência da fase dispersa (DAMODARAN, 2005; DAY, 2013).

As principais instabilidades que podem ocorrer em emulsões são cremeação, floculação, coalescência e maturação de *Ostwald*.

A cremeação ocorre devido à diferença de densidade dos componentes da emulsão. As gotículas da fase oleosa tendem a se concentrar na superfície, ocasionando separação de fases (MANGINO, 1994; WALSTRA; VLIET, 2008). Essa instabilidade pode ser reduzida aumentando-se a viscosidade da fase contínua ou com a produção de gotículas de tamanhos menores (DAMODARAN, 2005).

A floculação ou agregação está relacionada com as forças de atração (especialmente forças de van der Waals, eletrostáticas e estéricas) entre as partículas e a fração oleosa, ocorrendo a agregação física das gotículas. É uma situação irreversível na maior parte dos casos. A coalescência ocorre nas emulsões que estão com efeitos produzidos por cremeação ou floculação, podendo ser

parcial ou completa. Ela corresponde à união de duas ou mais gotículas oleosas que estejam próximas, compondo uma gotícula de tamanho maior (DAMODARAN, 2005; MANGINO, 1994). Os fatores que podem interferir nessas duas instabilidades são o tamanho das gotículas, as forças estéricas de repulsão e as propriedades viscoelásticas do filme formado pelo surfactante (DAMODARAN, 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

A maturação de *Ostwald* pode ocorrer em emulsões tipo água em óleo, sendo pouco comum em emulsões óleo em água, caracterizando-se pela transferência da gotícula menor para a maior (WALSTRA; VLIET, 2008).

2.3 COMPLEXOS ELETROSTÁTICOS PROTEÍNAS-POLISSACARÍDEOS

As proteínas e os polissacarídeos, conhecidos por biopolímeros, são os principais ingredientes funcionais envolvidos na estabilização de muitos alimentos, tendo contribuições também na textura e vida-de-prateleira (DICKINSON, 2008, 2009).

Os biopolímeros podem se associar por meio de ligações covalentes e não covalentes (interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas e outras) (DICKINSON, 2008; MCCLEMENTS, 2006). Exemplos dessas combinações são os conjugados e complexos eletrostáticos, respectivamente, que têm sido aplicados como agentes emulsificantes e estabilizantes coloidais (DICKINSON, 2009, 2011).

Os conjugados são formados por ligações covalentes. Eles são obtidos por meio de reações de grupos amina das proteínas, especialmente as que contêm o aminoácido lisina, com grupos de éster dos carboidratos ou açúcares redutores. Essas interações são fortes, específicas e permanentes (DICKINSON, 2008; DICKINSON; IZGI, 1996; STAINSBY, 1980).

Quando ocorrem interações eletrostáticas de atração, há formação de complexos, e no caso de interações repulsivas, pode ocorrer incompatibilidade ou co-solubilidade (Figura 3) (MCCLEMENTS, 2006; PATINO; PILOSOFF, 2011).

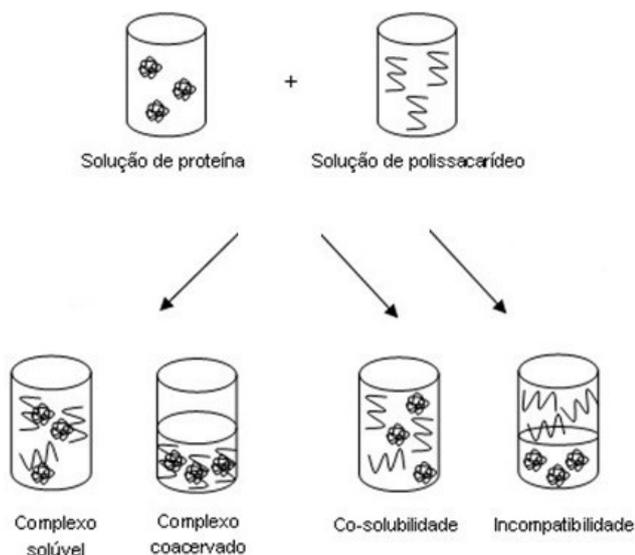


Figura 3. Possíveis arranjos na mistura de biopolímeros
(Fonte: MCCLEMENTS, 2006; PATINO; PILOSOFF, 2011)

A formação de um complexo eletrostático proteína-polissacarídeo é reversível e ocorre por meio de interações eletrostáticas de atração (DICKINSON, 2008). Quando as proteínas carregadas positivamente ($\text{pH} < \text{pI}$) são misturadas à polissacarídeos carregados negativamente (aniônicos), como por exemplo a pectina, os complexos eletrostáticos formados são fortes. No caso de a proteína apresentar carga neutra ($\text{pH} = \text{pI}$) ou negativa ($\text{pH} > \text{pI}$), estes complexos são mais fracos ou se dissociam (DICKINSON, 2008; PATINO; PILOSOFF, 2011). Para formação desses complexos, deve ocorrer na região de pKa (polissacarídeo) $< \text{pH} < \text{pI}$ (proteína) (BENICHOU et al., 2007; DICKINSON, 2008).

Os principais fatores que podem interferir na formação dos complexos eletrostáticos são o pH, a força iônica, a proporção proteína:polissacarídeo e a concentração total de biopolímeros (SCHMITT; TURGEON, 2011). Diversos estudos avaliam a influência desses fatores na formação de complexos, utilizando diferentes biopolímeros: β -lactoglobulina e pectina (JONES; DECKER; MCCLEMENTS, 2009; JONES; MCCLEMENTS, 2010; JONES et al., 2010), proteína de soja e pectina (JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011), proteína de soro de leite e pectina (ZEEB et al., 2018).

A pectina é um polissacarídeo amplamente utilizado como agente gelificante e espessante em alimentos, devido à sua capacidade de formação de

rede e retenção da água (DICKINSON, 2003; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006). É composta por uma cadeia linear de alto peso molecular, formada principalmente por unidades de ácido-d-galacturônico ligadas covalentemente por ligações α -1,4 (Figura 4) (CHAN et al., 2017).

Suas propriedades de gelificação são afetadas por fatores como pH, temperatura, presença de solutos e grau de esterificação (GE). De acordo com o grau de esterificação, as pectinas são diferenciadas por alta e baixa metoxilação. O principal tipo obtido industrialmente é a de alta metoxilação, e a de baixa, é obtida a partir da primeira, por métodos de esterificação ácida, alcalina ou enzimática. Quando apresenta alta metoxilação ($GE \geq 50\%$), a formação de gel de pectina depende de altas quantidades de açúcar, que reduz a atividade de água e prioriza a interação entre as cadeias, e baixo pH, que minimiza a repulsão eletrostática; e quando de baixa metoxilação ($GE \leq 50\%$), a pectina gelifica na presença de cálcio, responsável pela ligação cruzada entre grupos carboxil livres de duas cadeias diferentes (CHAN et al., 2017; HOEFLER, 2004; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006; THIBAUT; RALET, 2003 citado por CHAN et al., 2017). O valor de pKa da pectina encontra-se na faixa de 2,9 - 3,5 (RALET et al., 2001; SURH; DECKER; MCCLEMENTS, 2006).

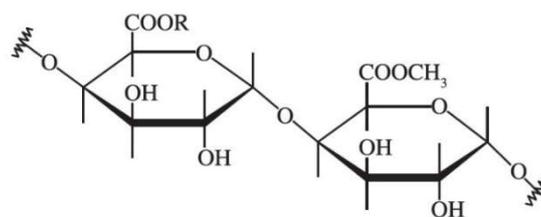


Figura 4. Estrutura química da pectina

(Fonte: CANTERI et al., 2011)

2.4 MICROGÉIS

Um gel, definido em escala macroscópica, é composto por polímeros formando uma rede reticulada e apresenta basicamente propriedades mecânicas de um sólido (DICKINSON, 2015). Microgéis, em escala microscópica, são definidos como uma dispersão coloidal de partículas tipo gel, também constituídos

por polímeros que formam uma rede de ligações cruzadas entre si. Seu comportamento reológico combina características de polímeros e partículas (DICKINSON, 2015; PELTON; HOARE, 2011; SHEWAN; STOKES, 2013).

Os microgéis têm estruturas deformáveis e porosas, apresentam propriedades surfactantes, e intumescem ou liberam solvente reversivelmente em função de diferentes condições de pH, força iônica, temperatura, composição de solvente e presença ou ausência de tensoativos (DICKINSON, 2015; SIERRA-MARTIN et al., 2011). Devido ao seu conjunto de características, os microgéis podem ser aplicados para controle de reologia e textura, substituição parcial de gordura em produtos e na estabilização de emulsões (DICKINSON, 2015; SHEWAN; STOKES, 2013).

A obtenção de partículas de microgéis pode ser feita por diferentes métodos físico-químicos e mecânicos, como associação molecular, atomização, extrusão e processos envolvendo emulsões (FARJAMI; MADADLOU, 2017; SHEWAN; STOKES, 2013). Dentre elas, a forma mais simples é a associação molecular (VINOGRADOV, 2010 citado por FARJAMI; MADADLOU, 2017). A associação molecular pode ocorrer com apenas um biopolímero ou uma mistura deles. No primeiro caso são utilizados métodos de desnaturação térmica, reticulação (crosslinking), dessolvatação e coacervação simples, e no segundo caso, a coacervação complexa (FARJAMI; MADADLOU, 2017).

A associação de dois polímeros pode originar as combinações citadas anteriormente (Figura 3). Devido às interações eletrostáticas que ocorrem nos complexos, e considerando especialmente os coacervados, podem ocorrer instabilidades relacionadas à mudança de pH, promovendo desintegração ou precipitação, e força iônica, que pode interferir nas interações. Com o passar do tempo, ocorrendo coalescência, há aumento do tamanho das partículas e pode ocorrer separação de fases (HONG; MCCLEMENTS, 2007).

As instabilidades desse tipo de microgel são suas principais limitações e diversos estudos procuram alternativas para que ele resista às alterações ambientais (AZARIKIA et al., 2015). Os métodos mais utilizados para melhorar a estabilidade são o aquecimento acima da temperatura de desnaturação das proteínas e/ou a reticulação enzimática, utilizando a enzima transglutaminase, por

exemplo (DAVIDOV-PARDO et al., 2015; JONES, 2014; TURGEON; LANEUVILLE, 2009 citados por FARJAMI; MADADLOU, 2017).

O aquecimento dos complexos eletrostáticos em temperaturas superiores à de desnaturação das proteínas, favorece a formação de partículas de microgéis, e melhora a estabilidade desses sistemas em relação à coalescência, mudanças de pH e adição de sais (JONES, 2014 citado por FARJAMI; MADADLOU, 2017; JONES; MCCLEMENTS, 2010).

2.5 PROTEÍNAS DE GIRASSOL

Nutricionalmente, a proteína de girassol é bem equilibrada na composição de aminoácidos, limitando-se apenas pelo menor teor de lisina (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; IVANOVA et al., 2013).

A proteína de girassol é composta por grupos de proteínas, destacando-se as globulinas (40-90%) e albuminas (10-30%). Em frações menores também estão presentes glutelinas e prolaminas (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007). Essas globulinas são denominadas globulinas 11S ou helianthinina, e as albuminas, como albuminas 2S (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; IVANOVA et al., 2013).

As globulinas são oligômeros de massa molecular de 300 a 350 kDa, e essa sua estrutura pode se alterar com o pH, temperatura e força iônica, ocorrendo como monômeros ou trímeros, por exemplo. As albuminas são compostas por diversos grupos de proteínas, apresentam baixa massa molecular (10-18 kDa) e alta solubilidade (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2005; IVANOVA et al., 2013; KORTT; CALDWELL, 1990).

As proteínas de girassol têm ponto isoelétrico (pI) em torno de 4,3 – 4,5 (KACHRIMANIDOU et al., 2015; ROSSI et al., 1985 citado por GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007). Estudos conduzidos por Salgado et al. (2011, 2012), com concentrados e isolados de proteínas de girassol, indicam que a temperatura de desnaturação é aproximadamente 100 °C (SALGADO et al. 2011, 2012).

2.5.1 APLICAÇÕES DAS PROTEÍNAS DA FARINHA DE GIRASSOL

Assim como outras farinhas obtidas de sementes oleaginosas, como por exemplo a de soja, a farinha de girassol apresenta boa qualidade nutricional e propriedades funcionais. Entretanto, a presença de compostos fenólicos na farinha de girassol, especialmente o ácido clorogênico, e suas reações de oxidação, como explicado anteriormente, dificultam a aplicação em produtos alimentícios, sendo um dos fatores da sua pouca utilização na alimentação humana (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2002; SRIPAD; RAO, 1987). Alternativamente, existem processos para a purificação e isolamento das proteínas, obtendo-se concentrados e isolados e, também, a possibilidade de redução do conteúdo de ácido clorogênico (MOURE et al., 2006; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

Dessa forma, verifica-se ser conveniente a redução do pH da farinha de girassol para a faixa de valores ácidos, melhorando a cor para tons mais claros, e, assim, viabilizando a aplicação em diversos produtos (HUFFMAN; LEE; BURNS, 1975). Além disso, essa condição de pH reduzido, próximo ou abaixo do pI das proteínas, é favorável para a formação de complexos eletrostáticos e microgéis com as proteínas da farinha, com ou sem adição de polissacarídeos aniônicos. Estas estruturas produzidas podem contribuir para melhorar a performance das proteínas em espumas, emulsões e géis, devido à combinação das características dos biopolímeros (SCHMITT; TURGEON, 2011; SCHMITT et al., 1998). Esse tipo de aplicação dispensa tratamentos de purificação adicionais na farinha, sendo viável economicamente e representando o aproveitamento direto do subproduto em questão.

3. BOLOS

O bolo pode ser considerado um produto muito versátil, sendo consumido em diversas ocasiões, como café-da-manhã e lanche da tarde, na composição de sobremesas, e presente em datas festivas, como aniversários e casamentos. É um produto de fácil formulação e preparo, podendo vir acompanhado de sabores diferenciados, recheios e coberturas.

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados (ABIMAPI), as vendas de bolos industrializados apresentaram tendência de crescimento em diversos países, considerando-se o período entre os anos de 2013 e 2017. No Brasil, o 12º do ranking, as vendas apresentaram queda de 133,2 para 111,5 mil toneladas no período considerado (ABIMAPI, 2018).

A massa de bolo pode ser definida como um sistema de emulsão do tipo óleo em água contendo bolhas de ar retidas na fase gordurosa (fase descontínua), e o restante dos ingredientes encontra-se dissolvido ou disperso na fase aquosa (fase contínua) (BENNION; BAMFORD, 1997; CAUVAIN, 2003).

Os ingredientes do bolo podem ser misturados basicamente através de três métodos: método de formação de creme ou cremação, de mistura e o de estágio único (PYLER, 1988). Conforme a etapa de processo, como batimento da massa, mistura de ingredientes e forneamento, os componentes da massa reagem e trabalham suas funcionalidades, podendo ser observadas a formação de emulsões, espumas e géis, que são responsáveis por caracterizar a estrutura final do bolo (BENNION; BAMFORD, 1997).

3.1 INGREDIENTES CONTENDO PROTEÍNAS NA FORMULAÇÃO DE BOLO

No contexto de funcionalidade das proteínas, existem três ingredientes que normalmente são utilizados nas formulações de bolo: farinha de trigo, leite e ovos, que contém diferentes proteínas nas suas composições.

3.1.1 FARINHA DE TRIGO

As principais proteínas de interesse tecnológico presentes na farinha de trigo são a gliadina e a glutenina, frações insolúveis, que participam da formação da rede de glúten. A gliadina apresenta propriedades viscosas e, a glutenina, propriedades elásticas. Dessa forma, a combinação delas proporciona características de viscoelasticidade para a massa, necessárias para a produção de pães, bolos, biscoitos e massas alimentícias. Cada produto requer uma especificação diferente, estando relacionada com a quantidade de proteínas, quantidade e qualidade do

glúten, comportamento reológico e absorção de água (CONFORTI, 2006; KHAN; NYGARD, 2006).

As farinhas de trigo destinadas à produção de bolos devem apresentar perfil reológico similares ao das farinhas provenientes da moagem do trigo mole, com baixo teor de proteínas, característica de força de glúten moderada, baixa capacidade de absorção de água e granulometria fina (PYLER, 1988).

Estas especificações são importantes, uma vez que na massa do bolo deseja-se que o desenvolvimento do glúten seja mínimo durante as etapas de mistura da massa, colaborando para o aumento da viscosidade da massa, mas não desenvolvendo a viscoelasticidade, como ocorre nos pães (WILDERJANS et al., 2008). Nos bolos, esse aumento da viscosidade durante a etapa de mistura limita a movimentação e coalescência de gordura e bolhas de ar, o que favorece a estabilidade da emulsão e da espuma (WILDERJANS et al., 2013).

3.1.2 OVOS

Os ovos são constituídos por duas frações, clara e gema, e cada uma compõe-se por misturas de proteínas que apresentam diferentes características estruturais que lhes permitem propriedades espumantes, emulsificantes e gelificantes ou de coagulação (KIOSSEOGLU; PARASKEVOPOULOU, 2006). A clara compõe-se basicamente de água, proteínas e carboidratos. Sua fração protéica é constituída de uma mistura de proteínas, entre elas, a ovalbumina que representa 54% delas (MINE, 1995). As proteínas da clara têm melhor aplicação na aeração de produtos, apresentando estrutura globular e rígida. Enquanto, a gema contém água (50%), lipídios (34%) e proteínas (16%) (BENNION; BAMFORD, 1997). As limentinas representam a principal fração protéica. As proteínas da gema são mais flexíveis e proporcionam boas propriedades emulsificantes. Propriedades de coagulação e gelificação envolvem as proteínas tanto da clara como da gema (KIOSSEOGLU; PARASKEVOPOULOU, 2006).

Na preparação de bolos, o ovo contribui tanto nos atributos sensoriais de cor, sabor, e aparência, como nas propriedades funcionais e nutricionais (CAUVAIN, 2003; ROCHERS et al., 2004). Durante o batimento dos ingredientes, as proteínas da clara atuam como agentes aerantes, promovendo a incorporação

de ar na massa, e envolvendo as bolhas; e as proteínas da gema como agentes emulsificantes, da gordura ou óleo da formulação. Durante o forneamento, as proteínas do ovo desnaturam, solidificam e ajudam a sustentar a estrutura do bolo (INDRANI; RAO, 2008; WILDERJANS et al, 2013). Em conjunto, essas funções contribuem para o volume e textura macia do miolo dos bolos (ROCHERS et al., 2004).

3.1.3 LEITE

O leite apresenta duas frações de proteínas, as caseínas (α , β e κ), que representam 80% do total, e as proteínas do soro (β -lactoglobulina, α -lactalbumina e albumina de soro bovino) (BARRAQUIO; van de VOORT, 1988).

Os ingredientes lácteos fornecem componentes (proteínas e lactose) que atuam no desenvolvimento da cor da crosta e aroma, por meio de reações de escurecimento não enzimático – reação de Maillard, e realçam o sabor. Em relação à estrutura do bolo, auxiliam na estabilização da espuma, durante o batimento da massa, e na maciez do produto final (BENNION; BAMFORD, 1997; CONFORTI, 2006; ROCHERS et al., 2004).

3.2 TENDÊNCIAS DE PRODUTOS

As proteínas de origem animal apresentam, tradicionalmente, elevado consumo e diversas aplicações em produtos, sendo consideradas de alto valor nutricional e proporcionando excelentes propriedades funcionais. Entretanto, seus custos são relevantes em termos de produção e representam impactos ambientais negativos (AIKING, 2011; DAY, 2013). Nesse sentido, as proteínas vegetais, que podem ser obtidas de diversas fontes, apresentam aumento na disponibilidade à um menor custo, contribuindo na sustentabilidade e fornecimento de proteínas para a crescente demanda (MOURE et al., 2006; SCHWARTZ et al., 2015).

Os produtos e subprodutos vegetais (tais como cascas, sementes, bagaço e farelo obtido da extração de óleo) têm aparecido como ingredientes tanto para melhorar as qualidades nutricionais dos alimentos, atuando na fortificação e suplementação, como também para exercer propriedades funcionais, entre elas, as

espumantes e emulsificantes (MARTINS; PINHO; FERREIRA, 2017; MOURE et al., 2006; POJIC; MISAN; TIWARI, 2018). Os subprodutos da extração do óleo têm tido importância nessas aplicações, considerando a elevada utilização de sementes oleaginosas, como o caso do girassol, e consequente produção do farelo com alto conteúdo de proteínas e contribuindo com a sustentabilidade ambiental devido ao seu aproveitamento (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007; MOURE et al., 2006).

Nesse contexto, a utilização das proteínas vegetais também tem visado atender às demandas de mercado em relação às restrições alimentares (consumidores veganos, vegetarianos, outros), alergias à determinadas proteínas (destacando-se as do leite e do ovo), apelo mais saudável ou mesmo à redução de custos na formulação dos produtos pelas indústrias (ASHWINI; JYOTSNA; INDRANI, 2009; LIN et al., 2017a).

Na substituição parcial ou total do ovo nas formulações de bolo por outros ingredientes (fontes alternativas de proteínas, polissacarídeos e emulsificantes) busca-se superar os desafios para a obtenção de produtos de qualidade tecnológica e aceitáveis sensorialmente, especialmente no que se refere ao volume e textura macia, quando o ovo é um excelente ingrediente englobando as diversas funcionalidades necessárias para produção de bolos com as características adequadas (ARZARENA et al., 2001; KIOSSEOGLOU; PARASKEVOPOULOU, 2006).

Arozarena et al. (2001) estudaram a substituição total do ovo por proteína de tremoço branco, emulsificantes e goma xantana em bolos. Devido às características de desnaturação das proteínas de tremoço, ocorreu colapso na estrutura do bolo durante o resfriamento, o qual foi minimizado pela combinação dos outros ingredientes na substituição. O efeito de hidrocolóides e emulsificantes também foi estudado por Ashwini, Jyotsna e Indrani (2009). Os autores utilizaram cinco hidrocolóides e dois emulsificantes nas suas formulações, avaliando características da massa e do produto final. Concluíram que o uso de hidróxi-propil-metil-celulose (HPMC) sozinho ou combinado com os emulsificantes produziu bolos de boa qualidade, considerando atributos de volume e textura.

Rahmati e Tehrani (2014) avaliaram a utilização de leite de soja para substituir parcial e totalmente o ovo nas suas formulações. A substituição produziu

mudanças tanto na massa como nos bolos após o forneamento. A massa de bolo com substituições apresentou aumento na viscosidade e na densidade, indicando menor incorporação de ar no batimento. Em geral, quando a substituição foi parcial, foram obtidos produtos com volume, cor e aparência desejáveis. Entretanto, a completa substituição afetou a qualidade tecnológica dos bolos e demonstrou menor aceitabilidade sensorial.

Paraskevopoulou et al. (2015) combinaram proteína de soro de leite, um hidrocolóide e um emulsificante para substituir parcial e completamente o ovo em seus bolos. Assim como em outros estudos semelhantes, a mudança na proteína utilizada ocasionou diferenças tanto na massa como nos bolos, como progressivo aumento na densidade da massa, relacionada à menor incorporação de ar, volume reduzido e maior firmeza do miolo dos produtos. Bolos de maior qualidade tecnológica foram obtidos com a substituição parcial do ovo e uso do emulsificante.

Lin et al. (2017a) estudaram a substituição do ovo por proteína isolada de ervilha, goma xantana, emulsificantes e amido de milho. As diferentes formulações alteraram características da massa do bolo, como aumento na viscosidade em relação ao controle, e os emulsificantes melhoraram a aeração da massa. A substituição, em todos os casos, produziu bolos com menor volume específico e o uso de emulsificantes diminuiu a firmeza dos mesmos. De modo geral, os bolos da formulação contendo proteína isolada de ervilha, goma xantana e lecitina de soja apresentaram características mais próximas do bolo tradicional. Em outra pesquisa, os mesmos autores avaliaram bolos com aplicação de proteína isolada de soja, goma xantana, emulsificantes e amido de milho modificado. Verificaram-se, novamente, efeitos na massa de bolo e no produto final, resultantes da substituição do ovo e da ação dos emulsificantes. Uma das formulações contendo proteína isolada de soja e 1% de um dos emulsificantes apresentou resultados comparáveis à formulação controle e boa aceitabilidade sensorial, embora sejam necessários ajustes (LIN et al., 2017b).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMAPI. **Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados**. Disponível em: <<http://www.abimapi.com.br/estatisticapaes-bolos.php>>. Acesso em 16 de abril de 2018.

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação tecnológica. **Conceitos e benefícios da rotação de cultura**, 2016. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore/CONT000fuv8p84w02wx5eo0c9slraiowshib.html>>. Acesso em 12 de abril de 2016.

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

AMAKI, K.; SAITO, E.; TANIGUCHI, K.; JOSHITA, K.; MURATA, M. Role of Chlorogenic Acid Quinone and Interaction of Chlorogenic Acid Quinone and Catechins in the Enzymatic Browning of Apple. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 75, n. 5, p. 829-832, 2011.

AROZARENA, I.; BERTHOLO, H.; EMPIS, J.; BUNGER, A.; SOUSA, I. de. Study of the total replacement of egg by white lupine protein, emulsifiers and xanthan gum in yellow cakes. **Eur Food Res Technol**, v. 213, p. 312-316, 2001.

ASHWINI, A.; JYOTSNA, R.; INDRANI, D. Effect of hydrocolloids and emulsifiers on the rheological, microstructural and quality characteristics of eggless cake. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 700-707, 2009.

AZARIKIA, F.; WU, B.; ABBASI, S.; MCCLEMENTS, D. J. Stabilization of biopolymer microgels formed by electrostatic complexation: influence of enzyme (laccase) cross-linking on pH, thermal, and mechanical stability. **Food Research International**, v. 78, p. 18-26, 2015.

BARRAQUIO, V. L.; van de VOORT, F. R. Milk and Soy Proteins: Their Status in Review. **Can Inst. Food Sci. Technol. J.**, v. 21, n. 5, p. 477-493, 1988.

BAU, H. M.; MOHTADI-NIA, D. J.; ME JEAN, L.; DEBRY, G. Preparation of Colorless Sunflower Protein Products: Effect of Processing on Physicochemical and Nutritional Properties. **JAOCs**, v. 60, n. 6, p. 1141-1148, 1983.

BENICHO, A.; ASERIN, A., LUTZ, R.; GARTI, N. Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 379-391, 2007.

BENNION, E. B.; BAMFORD, G. S. T. **The technology of cake making** – 6th ed.; Black Academic & Professional, London, 421 p., 1997.

CAMPBELL, G. M.; MOUGEOT, E. Creation and characterisation of aerated food products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 283-296, 1999.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. de P. Pectina: da Matéria-prima ao Produto Final. **Polímeros**, 9 p., 2011.

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

CAUVAIN, S. P. Cakes/Nature of cakes. In: **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)**, p. 751-756, 2003.

CHAN, S. Y.; 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.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, safra 2017/18, v. 5, n. 6, p. 1-129, 2018. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_03_13_14_15_33_grao_marco_2018.pdf>. Acesso em 08 de abril de 2018.

CONFORTI, F. D. Cake Manufacture. In: HUI, Y. H. **Bakery Products: Science and Technology** – 1st ed.; Blackwell Publishing, Iowa, p. 393-410, 2006.

DAMODARAN, S. Protein stabilization of emulsions and foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. 54-66, 2005.

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

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

DICKINSON, E. Proteins at interfaces and in emulsions – Stability, rheology and interactions. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 94, n. 12, p. 1657-1669, 1998.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003.

DICKINSON, E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. **Soft Matter**, v. 4, p. 932-942, 2008.

DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1473-1482, 2009.

DICKINSON, E. Food colloids research: historical perspective and outlook. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 165, p. 7-13, 2011.

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

DICKINSON, E.; IZGI, E. Foam stabilization by protein-polysaccharide complexes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, p. 191-201, 1996.

EMBRAPA SOJA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Girassol**, 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>>. Acesso em 12 de abril de 2016.

FARJAMI, T.; MADADLOU, A. Fabrication methods of biopolymeric microgels and microgelbased hydrogels. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 262-272, 2017.

FOEGEDING, E. A.; LUCK, P. J.; DAVIS, J. P. Factors determining the physical properties of proteins foams. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 284-292, 2006.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; MERCK, K. B.; VEREIJKEN, J. M.; van KONINGSVELD, G. A.; GRUPPEN, H.; VORAGEN, A. G. J. Isolation and characterization of undenatured chlorogenic acid free sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 1713-1719, 2002.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; VEREIJKEN, J. M.; MERCK, K. B.; van KONINGSVELD, G. A.; GRUPPEN, H.; VORAGEN, A. G. J. Conformational states of sunflower (*Helianthus annuus*) helianthinin: effect of heat and pH. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 6770-6778, 2004.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; KONINGSVELD, G. A. V.; VEREIJKEN, J. M.; MERCK, K. B.; GRUPPEN, H.; VORAGEN, A. G. J. Emulsion properties of sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53, p. 2261-2267, 2005.

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

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** – 6th ed.; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, v. 2, p. 655-730, 2005.

HOEFLER, A. C. Hydrocolloid sources, processing, and characterization. In: **Hydrocolloids**; Eagan Press, Minnesota, p. 7-25, 2004.

HONG, Y.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of hydrogel particles by thermal treatment of beta-lactoglobulin-chitosan complexes. **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 5653-5660, 2007.

HUFFMAN, V. L.; LEE, C. K.; BURNS, E. E. Selected functional properties of sunflower meal (*Helianthus annuus*). **Journal of Food Science**, v. 40, p. 70-74, 1975.

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, Boca Raton, p. 31-47, 2008.

IVANOVA, P.; CHALOVA, V.; KOLEVA, L.; PISHTIYSKI, I. Amino acid composition and solubility of proteins isolated from sunflower meal produced in Bulgaria. **International Food Research Journal**, v. 20, n. 6, p. 2995-3000, 2013.

JARAMILLO, D. P.; ROBERTS, R. F.; COUPLAND, J. N. Effect of pH on the properties of soy protein-pectin complexes. **Food Research International**, v. 44, p. 911-916, 2011.

JONES, O. G.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of biopolymer particles by thermal treatment of β -lactoglobulin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1312-1321, 2009.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Biopolymer nanoparticles from heat-treated electrostatic protein-polysaccharide complexes: factors affecting particle characteristics. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, p. N36-N43, 2010.

JONES, O. G.; LESMES, U.; DUBIN, P.; MCCLEMENTS, D. J. Effect of polysaccharide charge on formation and properties of biopolymer nanoparticles created by heat treatment of β -lactoglobulin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 374-383, 2010.

KACHRIMANIDOU, V.; KOPSAHELIS, N.; ALEXANDRI, M.; STRATI, A.; GARDELI, C.; PAPANIKOLAOU, S.; KOMAITIS, M.; KOOKOS, I. K.; KOUTINAS, A. A. Integrated sunflower-based biorefinery for the production of antioxidants, protein isolated and poly (3-hydroxybutyrate). **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 106-113, 2015.

KHAN, K.; NYGARD, G. Gluten. In: HUI, Y. H. **Bakery Products: Science and Technology** – 1st ed.; Blackwell Publishing, Iowa, p. 97-107, 2006.

KINSELLA, J. E. Functional properties of proteins: possible relationships between structure and function in foams. **Food Chemistry**, v. 7, p. 273-288, 1981.

KIOSSEOGLOU, V.; PARASKEVOPOULOU, A. Eggs. In: HUI, Y. H. **Bakery Products: Science and Technology** – 1st ed.; Blackwell Publishing, Iowa, p. 161-172, 2006.

KORTT, A. A.; CALDWELL, J. B. Low molecular weight albumins from sunflower seed: identification of a methionine-rich albumin. **Phytochemistry**, v. 29, n. 9, p. 2805-2810, 1990.

KREPS, F.; VRBIKOVÁ, L.; SCHMIDT, S. Industrial rapeseed and sunflower meal as source of antioxidants. **Int. Journal of Engineering Research and Applications**, v. 4, p. 45-54, 2014.

KROLL, J.; RAWEL, H. M.; ROHN, S.; CZAJKA, D. Interactions of glycinin with plant phenols – influence on chemical properties and proteolytic degradation of the proteins. **Nahrung/Food**, v. 45, p. 388-389, 2001.

KUROPATWA, M.; TOLKACH, A.; KULOZIK, U. Impact of pH on the interactions between whey and egg white proteins as assessed by the foamability of their mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2174-2181, 2009.

LIN, M.; TAY, S. H.; YANG, H.; YANG, B.; LI, H. Development of eggless cakes suitable for lacto-vegetarians using isolated pea proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 440-449, 2017a.

LIN, M.; TAY, S. H.; YANG, H.; YANG, B.; LI, H. Replacement of eggs with soybean protein isolates and polysaccharides to prepare yellow cakes suitable for vegetarians. **Food Chemistry**, v. 229, p. 663-673, 2017b.

LOMASCOLO, A.; UZAN-BOUKHRIS, E.; SIGOILLOT, J-C.; FINE, F. Rapeseed and sunflower meal: a review on biotechnology status and challenges. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 95, p. 1105-1114, 2012.

MANGINO, M. E. Protein interactions in emulsions: protein-lipid interactions. In: HETTIARACHCHY, N. S.; ZIEGLER, G. R. **Protein Functionality in Food Systems**; Marcel Dekker, Inc., New York, p. 147-179, 1994.

MARTINS, Z. E.; PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. Food industry by-products used as functional ingredients of bakery products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 67, p. 106-128, 2017.

MCCLEMENTS, D. J. Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 621-625, 2006.

MINE, Y. Recent advances in the understanding of egg white protein functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, p. 225-232, 1995.

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

PARASKEVOPOULOU, A., DONSOUZI, S., NIKIFORIDIS, C. V., KIOSSEOGLU, V. Quality characteristics of egg-reduced Pound cakes following WPI and emulsifier incorporation. **Food Research International**, v. 69, p. 72-79, 2015.

PATINO, J. M. R.; PILOSO, A. M. R. Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1925-1937, 2011.

PELTON, R.; HOARE, T. Microgels and their synthesis: an introduction. In: FERNANDEZNIEVES, A.; WYSS, H. M.; MATTSSON, J.; WEITZ, D. A. **Microgel suspensions: fundamentals and applications**, Wiley-VCH, Weinheim, p. 3-32, 2011.

PIERPOINT, W. S. o-Quinones formed in plant extracts. **Biochem. J.**, v. 112, p. 609-616, 1969.

POJIC, M.; MISAN, A.; TIWARI, B. Eco-innovative technologies for extraction of proteins for human consumption from renewable protein sources of plant origin. **Trends in Food Science & Technology**, v. 75, p. 93-104, 2018.

PYLER, E.J. **Baking Science and Technology**, 3rd ed. Sosland Publishing: Merriam, KS, 1988.

RAHMATI, N. F., TEHRANI, M. M. Replacement of egg in cake: effect of soy milk on quality and sensory characteristics. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 574-582, 2015.

RALET, M. C.; DRONNET, V.; BUCHHOLT, H. C.; THIBAUT, J. F. Enzymatically and chemically de-esterified lime pectins: characterisation, polyelectrolyte behaviour and calcium binding properties. **Carbohydrate Research**, v. 336, p. 117-125, 2001.

RAWEL, H. M.; ROHN, S. Nature of hydroxycinnamate-protein interactions. **Phytochem Rev.**, v. 9, p. 93-109, 2010.

REN, J.; SONG, C.; WANG, P.; LI, S.; KOPPARAPU, N.; ZHENG, X. Modification of structural and functional properties of sunflower 11S globulin hydrolysates. **Czech J. Food Sci.**, v. 33, n. 5, p. 474-478, 2015.

ROCHERS, J. L. D.; SEITZ, K. D.; WALKER, C. E.; WRIGLEY, C. Cakes, chemistry of manufacture. In: **Encyclopedia of Grain Science**, p. 129-133, 2004.

SAEED, M.; CHERYAN, M. Chlorogenic acid interactions with sunflower proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 37, n. 5, p. 1270-1274, 1989.

SABIR, M. A.; SOSULSKI, F. W.; KEMAN, J. A. Phenolic constituents in sunflower flour. **J. Agric. Food Chem.**, v. 22, n. 4, p. 572-574, 1974.

SALGADO, P.; ORTIZ, S. E. M.; PETRUCCELLI, S.; MAURI, A. N. Sunflower protein concentrates and isolates prepared from oil cakes have high water solubility and antioxidante capacity. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 88, p. 351-360, 2011.

SALGADO, P. R.; DRAGO, S. R.; ORTIZ, S. E. M.; PETRUCCELLI, S.; ANDRICH, O. GONZÁLEZ, R. J.; MAURI, A. N. Production and characterization of sunflower (*Helianthus annuus* L.) protein-enriched products obtained at pilot plant scale. **LWT – Food Science and Technology**, v. 45, p. 65-72, 2012.

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.

SCHWARTZ, J-M; SOLÉ, V.; GUÉGUEN, J.; ROPERS, M-H; RIAUBLANC, A.; ANTON, M. Partial replacement of β -casein by napin, a rapessed protein, as ingredient for processed foods: Thermoreversible aggregation. **LWT – Food Science and Technology**, v. 63, p. 562-568, 2015.

SHEWAN, H. M.; STOKES, J. R. Review of techniques to manufacture micro-hydrogel particles for the food industry and their applications. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 781-792, 2013.

SIERRA-MARTIN, B.; LIETOR-SANTOS, J. J.; FERNANDEZ-BARBERO, A.; NGUYEN, T.T.; FERNANDEZ-NIEVES, A. Swelling thermodynamics of microgel particles. In: FERNANDEZ-NIEVES, A.; WYSS, H. M.; MATTSSON, J.; WEITZ, D. A. **Microgel suspensions: fundamentals and applications**, Wiley-VCH, Weinheim, p. 73-116, 2011.

SRIPAD, G.; RAO, M. S. N. Effect of methods to remove polyphenols from sunflower meal on the physicochemical properties of the proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 35, n. 6, p. 962-967, 1987.

STAINSBY, G. Proteinaceous gelling systems and their complexes with polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 6, p. 3-14, 1980.

SURH, J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 607-618, 2006.

USDA. United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service. **Oilseeds: world markets and trade**, March, 2016. Disponível em: <<http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/fas/oilseed-trade//2010s/2016/oilseed-trade-03-09-2016.pdf>>. Acesso em 10 de março de 2016.

USDA. United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service. **Oilseeds: world markets and trade**, March, 2018. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em 08 de abril de 2018.

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.

WANG, G.; TROENDLE, M.; REITMEIER, C. A.; WANG, T. Using modified soy protein to enhance foaming of egg white protein. **J. Sci. Food Agric.**, v. 92, p. 2091-2097, 2012.

WEDER, J. K. P.; BELITZ, H. D. Protein/Functional properties. In: **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)**, 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/ESIMSⁿ. **Food Chemistry**, v. 115, p. 758-765, 2009.

WILDERJANS, E.; PAREYT, B.; GOESAERT, H.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. The role of gluten in a pound cake system: a model approach based on gluten-starch blends. **Food Chemistry**, v. 110, p. 909-915, 2008.

WILDERJANS, E.; LUYTS, A.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. Ingredient functionality in batter type cake making. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, p. 6-15, 2013.

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. 1-15, 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.

ZEEB, B.; MI-YEON, L.; GIBIS, M.; WEISS, J. Growth phenomena in biopolymer complexes composed of heated WPI and pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 53-61, 2018.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES ESPUMANTES E EMULSIFICANTES DE MICROGÉIS DE FARINHA DE GIRASSOL E PECTINA

Raquel Carolina Giarola^a, Ana Clara Troya Raineri Fiocco^a, Flavia Maria Netto^b, Rosiane Lopes da Cunha^b, Elizabeth Harumi Nabeshima^a, Roseli Aparecida Ferrari^a, Mitie Sônia Sadahira^a

^aInstituto de Tecnologia de Alimentos/ITAL, Av. Brasil, 2880, CEP 13070-178, Campinas, Brasil

^bFaculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, Rua Monteiro Lobato, 80, CEP 13083-862, Campinas, Brasil

O artigo será submetido à revista (a definir)

Resumo

As proteínas vegetais têm se destacado como uma boa opção em termos nutricionais e de uma produção sustentável. A farinha de girassol, subproduto da extração de óleo, apresenta-se como uma fonte alternativa promissora, entretanto, são necessárias adaptações para o seu melhor aproveitamento e desempenho tecnológico. O presente estudo avaliou a formação e características de microgéis e complexos eletrostáticos com 4% de biopolímeros totais (farinha de girassol - FG e pectina - P) nas proporções FG:P 1:0, 25:1, 15:1, 5:1 p/p à temperatura ambiente e a 98 °C no pH 3,7, além do comportamento dessas dispersões na formação e estabilidade de espumas e emulsões. A adição de pectina promoveu interações eletrostáticas com a farinha de girassol e, em geral, apresentou maior influência nas partículas formadas à T_{ambiente} em comparação à temperatura de 98 °C. As dispersões obtidas apresentaram alta capacidade de aeração. À temperatura ambiente, o aumento da concentração de pectina na proporção FG:P 25:1 aumentou a estabilidade em relação à desproporção, enquanto que nas proporções FG:P 15:1 e 5:1 diminuiu. À temperatura de 98 °C, a espuma preparada na proporção FG:P 1:0 apresentou estabilidade quanto à desproporção e a adição de

pectina nas proporções FG:P 25:1 e 15:1 contribuiu com maior estabilidade referente a coalescência. As emulsões preparadas com a adição de pectina à T_{ambiente} levaram à diminuição do tamanho da gotícula de óleo, enquanto que as emulsões preparadas com dispersões a 98 °C apresentaram maior polidispersibilidade e ocorrência de cremação. A adição de pectina reduziu a floculação em comparação à emulsão preparada a partir da dispersão FG:P 1:0 à T_{ambiente} . Portanto, foi observada a formação dos complexos eletrostáticos e as diferentes condições de preparo das dispersões influenciaram nas propriedades espumantes e emulsificantes. Assim, a escolha das condições de preparo depende da aplicação desejada.

1.INTRODUÇÃO

As proteínas são componentes de grande parte dos alimentos, oferecendo alta qualidade nutricional, variando conforme a fonte e modo de obtenção, e podem desempenhar diversas funcionalidades em diferentes tipos de produtos. A demanda e o interesse por proteínas têm aumentado e as fontes proteicas de origem vegetal vem se destacando frente às de origem animal, devido à variedade de fontes, menores custos e sustentabilidade na sua obtenção (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2005; MOURE et al., 2006). Entretanto, algumas proteínas vegetais ainda são pouco utilizadas na alimentação humana devido ao menor desempenho tecnológico e necessidade de melhoria nos processos de obtenção (DAY, 2013).

O girassol é uma oleaginosa que tem crescido em termos de produção, especialmente para extração do óleo, e seu subproduto, a farinha de girassol, apresenta alta concentração de proteínas (GONZÁLEZ-PÉREZ; VEREIJKEN, 2007). Assim como outras farinhas, a de girassol é destinada principalmente à alimentação animal, e nesse caso, devido à desnaturação das proteínas no processo de extração do óleo e obtenção da farinha e à presença do ácido clorogênico (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2002; KREPS; VRBIKOVÁ; SCHMIDT, 2014). O ácido clorogênico é um dos compostos fenólicos presentes em maior quantidade nesta farinha e sua oxidação, que pode ocorrer via não-enzimática predominantemente em pH alcalino, induz ao desenvolvimento de coloração

esverdeada (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994; PICKARD; JONES; TYLER, 1998 citado por GROMPONE, 2005; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

As propriedades funcionais das proteínas contribuem de diversas formas nos produtos, como na estrutura e nas características sensoriais. A capacidade de formação de espumas e emulsões está relacionada com as propriedades surfactantes das proteínas. Durante o preparo desses sistemas, as proteínas adsorvem na interface ar-água ou óleo-água, reduzindo a tensão interfacial, e formam filmes coesos, em torno das bolhas de ar ou gotículas de óleo (DAY, 2013; WEDER; BELITZ, 2003). As instabilidades a serem controladas nas espumas são a drenagem de líquido, a desproporção e a coalescência, enquanto, nas emulsões são a cremeação, a floculação e coalescência (DAMODARAN, 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

Assim como as proteínas, os polissacarídeos são muito utilizados em alimentos, especialmente por suas propriedades gelificantes e estabilizantes. As misturas desses biopolímeros podem apresentar melhorias nas propriedades funcionais comparadas ao seu uso individual (SCHMITT et al., 1998), e as características das partículas formadas nessas misturas, como tamanho e carga, dependem das condições em que são produzidas (JONES; MCCLEMENTS, 2011). O preparo de complexos eletrostáticos, um dos meios de obtenção de partículas, depende do ajuste de pH próximo ou abaixo do ponto isoelétrico (pI) das proteínas e da utilização de um polissacarídeo aniônico, como também é possível a utilização de polissacarídeos catiônicos com ajuste de valores de pH \geq pI das proteínas (DICKINSON, 2008; PATINO; PILOSO, 2011). Na presença de interações eletrostáticas atrativas, podem ser formados complexos solúveis, quando as interações são relativamente fracas, ou complexos coacervados, quando as interações são fortes (COOPER et al., 2005; HONG; MCCLEMENTS, 2007).

A pectina é um dos polissacarídeos aniônicos amplamente utilizados. Apresenta cadeia linear de alto peso molecular, formada principalmente por unidades de ácido-d-galacturônico ligadas covalentemente por ligações α -1,4 e suas propriedades gelificantes dependem de fatores como pH, temperatura e grau de esterificação (GE) (CHAN et al., 2017; HOEFLER, 2004; THIBAUT; RALET, 2003 citado por CHAN et al., 2017).

Estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar a influência de diferentes condições de preparo, como variação de pH e força iônica, concentração de proteínas, proporção de proteínas:polissacarídeo, e aplicação de tratamento térmico, na formação e características de complexos eletrostáticos de proteínas-pectina (JONES; DECKER; MCCLEMENTS, 2009; JONES; MCCLEMENTS, 2010; LUTZ et al., 2009), bem como na aplicação desses complexos eletrostáticos para a melhoria das propriedades funcionais de biopolímeros em espumas e emulsões (SADAHIRA et al., 2014; SCHMIDT et al., 2010; ZIMMERER; JONES, 2014).

Portanto, o objetivo desse estudo foi avaliar a influência da adição de pectina e da temperatura na formação e características dos complexos eletrostáticos com farinha de girassol, assim como seus efeitos nas propriedades espumantes e emulsificantes das dispersões.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A farinha de girassol, obtida de uma mistura comercial de sementes e pela moagem da torta após a extração do óleo, foi fornecida pelo Instituto Fraunhofer – IVV (Alemanha), pelo projeto de cooperação bilateral Brasil-Alemanha SUNPRO. A composição da farinha, determinada através das metodologias da AOAC (1997), foi $6,51 \pm 0,13\%$ de umidade, $8,32 \pm 0,02\%$ de cinzas e $53,01 \pm 0,13\%$ de proteínas (utilizando-se o fator de conversão nitrogênio/proteína 6,25). O conteúdo de gordura foi $1,50 \pm 0,12\%$, determinado pelo método de Bligh e Dyer (1959).

O perfil eletroforético das proteínas da farinha de girassol foi obtido por SDS-PAGE (LAEMMLI, 1970). O resultado indicou bandas nas faixas de 21,5-31 kDa, 31 kDa, 31-45 kDa e 45-66,2 kDa, que correspondem, possivelmente, aos grupos de polipeptídeos básicos (21-27 kDa) e ácidos (32-44 kDa) das globulinas (helianthinina). As propriedades térmicas foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um equipamento MicroCal VP-DSC (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido). Os termogramas foram obtidos na temperatura de 20 a 120 °C e taxa de aquecimento de 1,0 °C/min. Os

resultados mostraram duas transições nas temperaturas de aproximadamente 75 e 90 °C.

Pectina de baixa metoxilação (GENU Pectin tipo LM CG-22, grau de esterificação 47,2%, massa molecular 90 kDa) foi doada pela empresa CPKelco (Grossenbrode, Alemanha). Ácido clorídrico (HCl) e cloreto de sódio (NaCl) de grau analítico foram fornecidos pela Merck (Frankfurter, Alemanha) e Labsynth (Diadema, Brasil), respectivamente. Água deionizada foi usada como solvente no preparo das amostras e óleo de girassol Suavit (Cocamar, Maringá, Brasil), foi utilizado no preparo das emulsões.

2.2 Preparo das dispersões de biopolímeros

As amostras de farinha de girassol (FG) e pectina (P) foram dispersas em água deionizada na proporção FG:P correspondente com auxílio de agitador magnético à temperatura ambiente e armazenadas sob refrigeração até o dia seguinte para completa hidratação. As misturas foram preparadas com concentração total de 4% de biopolímeros (proteínas da FG e P) e proporções FG:P 1:0, 25:1, 15:1 e 5:1 p/p. O pH foi ajustado para o valor de 3,7 com solução de HCl 1 M e a força iônica com NaCl para o valor de 0,06. Na sequência, as dispersões foram aquecidas em banho de óleo com monitoramento da temperatura, até que as mesmas atingissem 98 °C, e resfriadas em banho de gelo até temperatura ambiente. As amostras foram analisadas em seguida e, também, foram preparadas dispersões que não sofreram aquecimento.

2.2.1 Potencial zeta

O potencial zeta da FG (4% p/p) e da P (0,08% p/p) foi medido usando o equipamento Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido) para determinação do ponto isoelétrico (pI) e pKa, respectivamente. Misturas FG:P também foram caracterizadas com relação ao potencial zeta. As dispersões foram preparadas com água Milli-Q, filtradas em filtro de papel e os valores de pH foram ajustados na faixa de 2,0-8,0 com soluções de HCl ou NaOH 0,1 ou 1M à temperatura ambiente.

2.2.2 Opacidade

A opacidade das dispersões foi analisada usando o equipamento de escaneamento vertical Turbiscan MA 2000 (Formulaction, Toulouse, França), através da intensidade da medida de *backscattering* (%BS) ao longo do tubo cilíndrico de vidro. Os resultados foram expressos como porcentagem de opacidade nas amostras.

2.2.3 Reologia

A viscosidade e as propriedades viscoelásticas das dispersões de biopolímeros foram estudadas usando um reômetro de tensão controlada (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria) com o acessório duplo cilindro concêntrico (CC27) e o software Rheoplus/32 V.3 (Anton Paar, Áustria). A viscosidade foi medida variando a taxa de deformação de 0-300 s⁻¹. Para determinação da região de comportamento linear das amostras, foram feitas medidas com variação na amplitude de 0,1-100% e frequência de 10 rad/s. O módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') foram registrados enquanto a frequência variou de 0,1-100 rad/s com amplitude de 1% para a amostra FG:P 5:1 a 98 °C e 0,1% para as outras amostras. As análises foram conduzidas a 20 °C e repetidas pelo menos três vezes em cada preparo.

2.3 Estudo das propriedades espumantes

Espumas foram preparadas pelo batimento das dispersões de biopolímeros em batedeira KitchenAid (KitchenAid, Greenville, EUA) durante 30 minutos na velocidade de posição 10.

2.3.1 Capacidade espumante (overrun)

O *overrun* foi determinado pelo preenchimento com as espumas de recipientes de volume conhecido. Uma espátula foi utilizada para nivelar a parte superior do recipiente a fim de obter uma superfície uniforme e plana. O *overrun* foi calculado de acordo com a Equação 1 (LAU; DICKINSON, 2004):

$$\text{Overrun (\%)} = 100 \times \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, m_i é a massa da dispersão antes do batimento e m_f é a massa da espuma com o mesmo volume de m_i .

2.3.2 Estabilidade das espumas

2.3.2.1 Drenagem

A drenagem de líquido foi determinada de acordo com o método descrito por Kuropatwa, Tolkach e Kulozik (2009). Após o batimento, a espuma produzida foi pesada e deixada em repouso por 1 hora a 20 °C. O líquido drenado da espuma foi cuidadosamente separado e pesado. A porcentagem de drenagem foi calculada pela Equação (2):

$$DR (\%) = \frac{m_d}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde, m_d é a massa de líquido drenado e m_i é a massa inicial de espuma.

2.3.2.2 Taxa de crescimento de bolha (V_{bolha})

A análise foi conduzida no equipamento Turbiscan MA 2000 (Formulation, Toulouse, França). Amostras de espuma foram colocadas no tubo cilíndrico de vidro e escaneadas para acompanhar a medida de *backscattering* (%BS) à 20 °C. V_{bolha} foi determinado pela inclinação da reta na curva %BS em função do tempo.

2.4 Estudo das propriedades emulsificantes

Emulsões foram preparadas na proporção 1:3 (óleo de girassol: dispersão de biopolímeros) e homogeneizadas no equipamento Ultraturrax (IKA-Werke GmbH & Co, Staufen, Alemanha) na velocidade de 15500 rpm durante 5 minutos à temperatura ambiente.

2.4.1 Distribuição de tamanho e tamanho médio das gotículas

A distribuição de tamanho e o tamanho médio das gotículas das emulsões foram avaliados usando um analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Horiba LA-950, Horiba Ltd, Inc., Kyoto, Japão). O tamanho médio das gotículas foi expresso como diâmetro médio em volume ($D_{4.3}$).

2.4.2 Microscopia óptica

Amostras das emulsões foram depositadas em lâminas de vidro e analisadas usando um microscópio óptico (Microscope BX4, Olympus, Tóquio, Japão) com aumento de 20x.

2.4.3 Estabilidade das emulsões

A ocorrência das instabilidades (cremeação e floculação) foi monitorada pelo equipamento Turbiscan MA 2000 (Formulacion, Toulouse, França). Amostras das emulsões recém preparadas foram colocadas no tubo cilíndrico de vidro e medidas de transmitância (%T) e *backscattering* (%BS) foram registradas a cada um minuto durante 3 horas e a cada 24 horas nos quatro dias seguintes. As amostras foram armazenadas a 20 °C.

2.5 Análise estatística

Todos os experimentos foram repetidos em pelo menos triplicata de preparo das dispersões e repetição das medidas. A média e o desvio padrão foram calculados e os resultados foram analisados por comparação entre as médias pelo teste de Tukey, para $p < 0,05$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo da formação dos microgéis e complexos eletrostáticos

A Figura 1 apresenta o perfil do potencial zeta em função do pH para as dispersões de farinha de girassol (FG), pectina (P) e misturas FG:P.

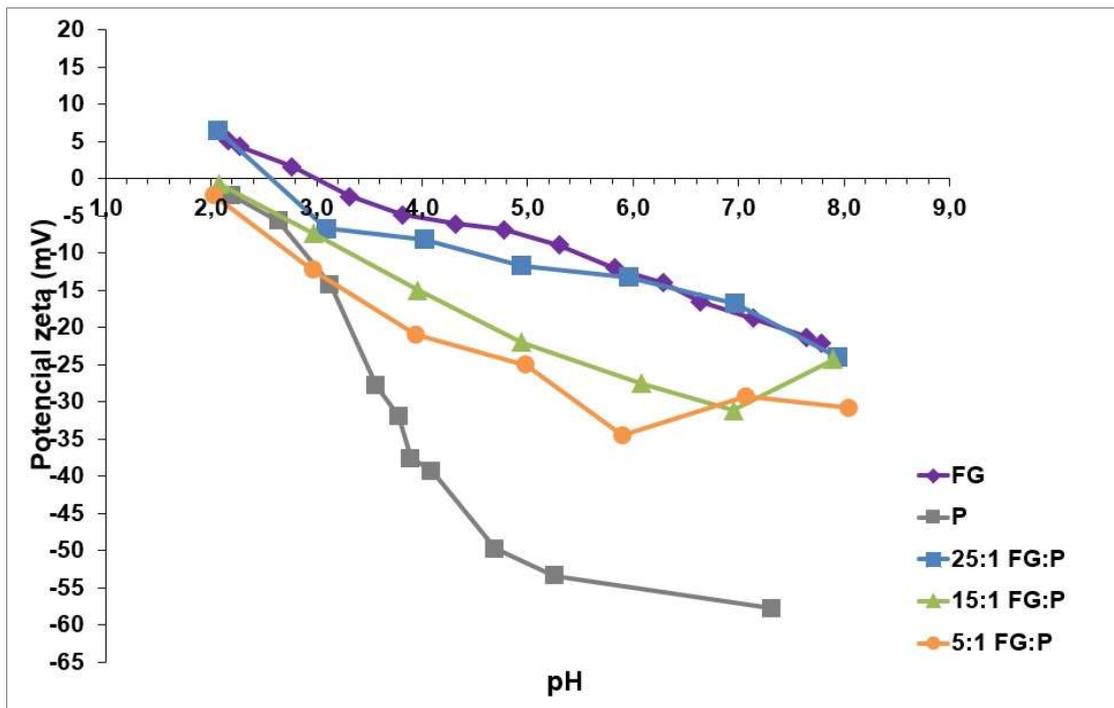


Figura 1. Potencial zeta (mV) em função do pH para FG, P e suas misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1.

A dispersão de farinha de girassol (4% p/p) apresentou carga total próximo de zero na faixa de pH 2,0 a 4,0, tendo o ponto isoelétrico (pI) no pH em torno de 3,0, e cargas negativas acima do pI. A caracterização de potencial zeta feita por Karefyllakis et al. (2017) indicou que o pI da proteína isolada de girassol foi em torno do pH 5,0, e no mesmo estudo, os autores verificaram que o ácido clorogênico apresentou cargas próximas de zero em ampla faixa de pH. Kachrimanidou et al. (2015) e Villanueva et al. (1999) utilizaram o valor de pI de 4,3 para obtenção de isolados de proteína de girassol. González-Pérez e Vereijken (2007) destacaram a ocorrência de diferenças na composição de proteínas dependendo da variedade de girassol e influências do método de extração da farinha. Dessa forma, é possível que as variedades de girassol, a presença dos outros componentes e do ácido clorogênico na farinha utilizada no presente estudo possam interferir no balanço de cargas, deslocando o pI para valores inferiores que os citados na literatura. A pectina de baixa metoxilação (0,08% p/p) caracterizou-se por apresentar valores negativos de suas cargas ao longo da curva, apresentando pKa próximo de 2,0.

A carga total da FG é próxima de zero na faixa de pH próxima ao pI, porém existem regiões de cargas positivas na molécula que podem estar disponíveis para

interações com as cargas negativas do polissacarídeo (COOPER et al., 2005; JONES; MCCLEMENTS, 2011). Na mistura FG:P 25:1, o perfil do potencial zeta em relação ao pH foi mais próximo ao da farinha de girassol, indicando o predomínio de cargas por parte da proteína e a interação com a pectina adicionada. Com o aumento da concentração de pectina, as misturas apresentaram características de cargas mais negativas, com maior contribuição do polissacarídeo no potencial zeta.

O valor de pH 3,7, próximo ao pI da farinha de girassol, foi escolhido para a formação dos complexos eletrostáticos com pectina a partir da avaliação do potencial zeta da farinha de girassol e de considerações sobre a cor, na presença do ácido clorogênico, visando à aplicação em produtos. Jones et al. (2010) e Jones e McClements (2010) trabalharam com a formação e propriedades de nanopartículas produzidas por aquecimento de complexos de β -lactoglobulina-pectina e fatores que afetam as características desse tipo de partícula, respectivamente. Os autores avaliaram que no pH 4,75 formaram-se suspensões estáveis e com interações entre os biopolímeros, embora o pI determinado para a β -lactoglobulina foi no pH próximo de 4,6.

Os principais fatores que atuam na formação dos complexos eletrostáticos são o pH, a força iônica, a proporção proteína:polissacarídeo e a concentração total de biopolímeros, e outros, com menor destaque, como por exemplo, densidade de carga e temperatura (SCHMITT; TURGEON, 2011). Nesse estudo, foram avaliados os efeitos da adição de pectina e do tratamento térmico na formação dos complexos eletrostáticos com a farinha de girassol através das análises de opacidade, viscosidade e das propriedades viscoelásticas das dispersões. Também foi avaliada a influência do aquecimento na formação dos microgéis produzidos com a farinha de girassol.

As dispersões de FG e misturas FG:P no pH 3,7 à T_{ambiente} ou 98 °C apresentaram aparência opaca e tiveram a variação de *backscattering* (%BS) medida, na qual um maior valor de *backscattering* ou opacidade corresponde à maior quantidade de luz dispersa e, conseqüentemente, menor tamanho de partícula (CAMINO; PILOSOFF, 2011; TURBISCAN CLASSIC MA2000). Na proporção FG:P 1:0 à T_{ambiente} , a opacidade da dispersão ocorreu devido à formação dos agregados, pela proximidade do ponto isoelétrico da farinha de girassol,

enquanto o tratamento térmico a 98 °C conduziu à formação de microgéis (NICOLAI; DURAND, 2013). A adição de pectina (proporções FG:P 25:1, 15:1 e 5:1) promoveu a redução na opacidade das dispersões, comparativamente à proporção FG:P 1:0, com valores de $47,74 \pm 1,24$ para $40,26 \pm 0,81\%$ e de $49,37 \pm 1,24$ para $41,88 \pm 0,09 \%$, nas amostras à T_{ambiente} e 98 °C, respectivamente, indicando possível aumento de tamanho, devido à formação dos complexos eletrostáticos (Figura 2a e 2b). O aquecimento a 98 °C produziu poucas variações na opacidade quando comparado às respectivas dispersões na T_{ambiente} .

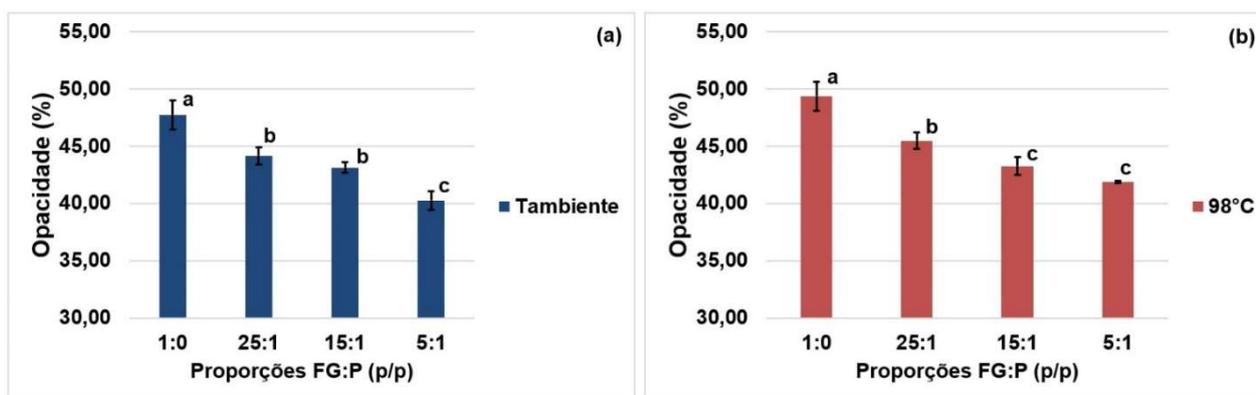


Figura 2. Opacidade dos microgéis de FG e complexos eletrostáticos nas proporções FG:P 1:0, 25:1, 15:1 e 5:1 no pH 3,7 à (a) T_{ambiente} e (b) com aquecimento a 98 °C. Letras iguais, no mesmo gráfico, indicam que não houve diferença estatística entre si ($p > 0,05$).

A Figura 3 mostra o comportamento da viscosidade das dispersões de FG, P e misturas FG:P no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C em função da taxa de deformação. Na Tabela 1, são apresentados os parâmetros K (índice de consistência) e n (índice do comportamento do fluido) obtidos através do modelo matemático da lei da potência. A lei da potência, $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, onde τ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, é uma das equações que descreve o comportamento dos fluidos. Quando $n = 1$, o fluido é considerado newtoniano, se $n < 1$, o fluido é não-newtoniano e pseudoplástico e, se $n > 1$, o fluido é não-newtoniano e dilatante.

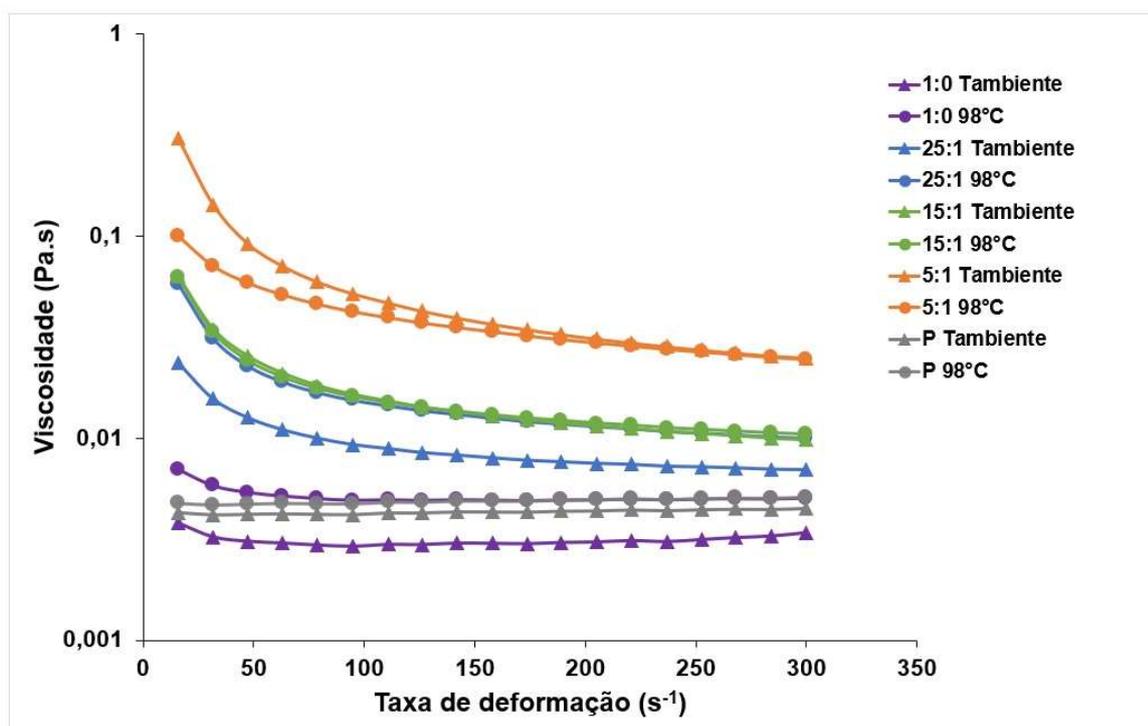


Figura 3. Viscosidade (Pa.s) em função da taxa de deformação (s^{-1}) dos microgéis de FG, da pectina (P) e complexos eletrostáticos das misturas FG:P preparados no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C.

Tabela 1. Parâmetros K e n da lei da potência dos microgéis de FG, complexos eletrostáticos das misturas FG:P e pectina (P) no pH 3,7

Proporção	K	n	R ²
1:0 T_{ambiente}	0,0035	0,9746	0,9947
1:0 98 °C	0,0078	0,9135	0,9954
25:1 T_{ambiente}	0,0474	0,6508	0,9857
25:1 98 °C	0,1737	0,4792	0,9473
15:1 T_{ambiente}	0,2663	0,4071	0,9521
15:1 98 °C	0,1726	0,4863	0,9516
5:1 T_{ambiente}	2,0854	0,2023	0,8369
5:1 98 °C	0,3670	0,5263	0,9999
P T_{ambiente}	0,0039	1,0233	0,9996
P 98 °C	0,0042	1,0303	0,9997

As amostras FG:P 1:0 à T_{ambiente} e a 98 °C apresentaram valor de n próximo de 1 (0,9746 e 0,9135, respectivamente), correspondendo ao comportamento

próximo de fluidos newtonianos (Tabela 1). As amostras de pectina (P), correspondentes à proporção FG:P 0:1, à T_{ambiente} e a 98 °C apresentaram valores de viscosidade independentes da taxa de deformação (Figura 3) e valor de n igual a 1 (1,0233 e 1,0303, respectivamente), mostrando comportamento de fluido newtoniano.

Com a adição de pectina nas dispersões à T_{ambiente} (proporções FG:P 25:1, 15:1, 5:1), o comportamento da viscosidade foi dependente da taxa de deformação (Figura 3). Adicionalmente, os valores de n foram menores que 1, e reduziram conforme o aumento na quantidade de pectina, com a mistura FG:P 5:1 atingindo o valor de 0,2023 (Tabela 1). Essas características indicam que as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico. As pequenas variações na viscosidade podem estar relacionadas ao aumento no tamanho dos complexos, de acordo com a adição de pectina, indicado pela opacidade (Figura 2), e da ocorrência de repulsão eletrostática nas misturas, representada nas medidas mais negativas de potencial zeta (Figura 1) (LAZIDIS et al., 2016). Lutz et al. (2009) verificaram comportamento pseudoplástico e redução no valor de n , semelhante ao descrito, avaliando a influência do aumento na concentração de pectinas modificadas nas misturas com proteína isolada de soro de leite.

Comparativamente às amostras na T_{ambiente} , o tratamento térmico a 98 °C promoveu aumento na viscosidade nas amostras FG:P 1:0 e 25:1 e redução nos valores de n , enquanto que na mistura FG:P 15:1, não houve mudança no comportamento da viscosidade, embora tenha aumentado o valor de n (0,4863), e na proporção FG:P 5:1, a amostra apresentou diminuição na viscosidade em baixas taxas de deformação e aumento no valor de n (0,5263) (Figura 3, Tabela 1).

De modo geral, avaliando o comportamento das amostras, tanto à T_{ambiente} como a 98 °C, a proporção FG:P 1:0 e a pectina (proporção FG:P 0:1) apresentaram comportamento newtoniano, e após o preparo das misturas FG:P, foi observado comportamento pseudoplástico e aumento na viscosidade, indicando a ocorrência de interações eletrostáticas e formação dos complexos.

As propriedades viscoelásticas, G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso) das dispersões de FG e misturas FG:P preparadas no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C são apresentadas na Figura 4.

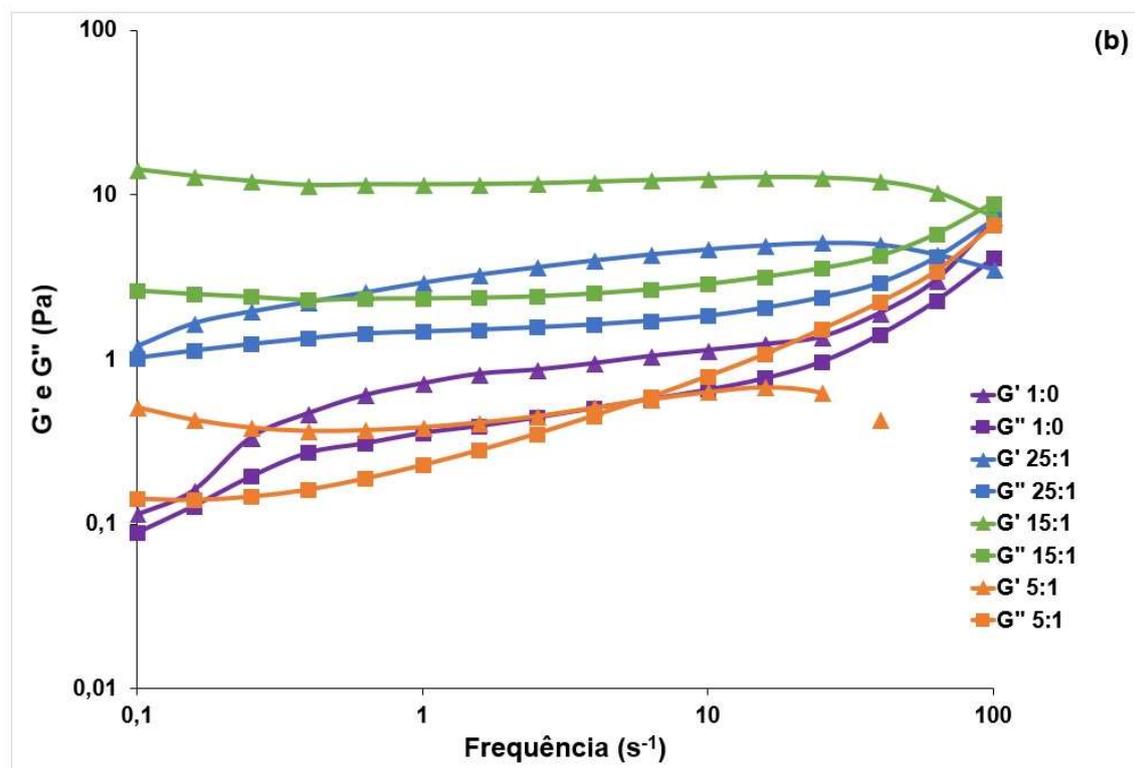
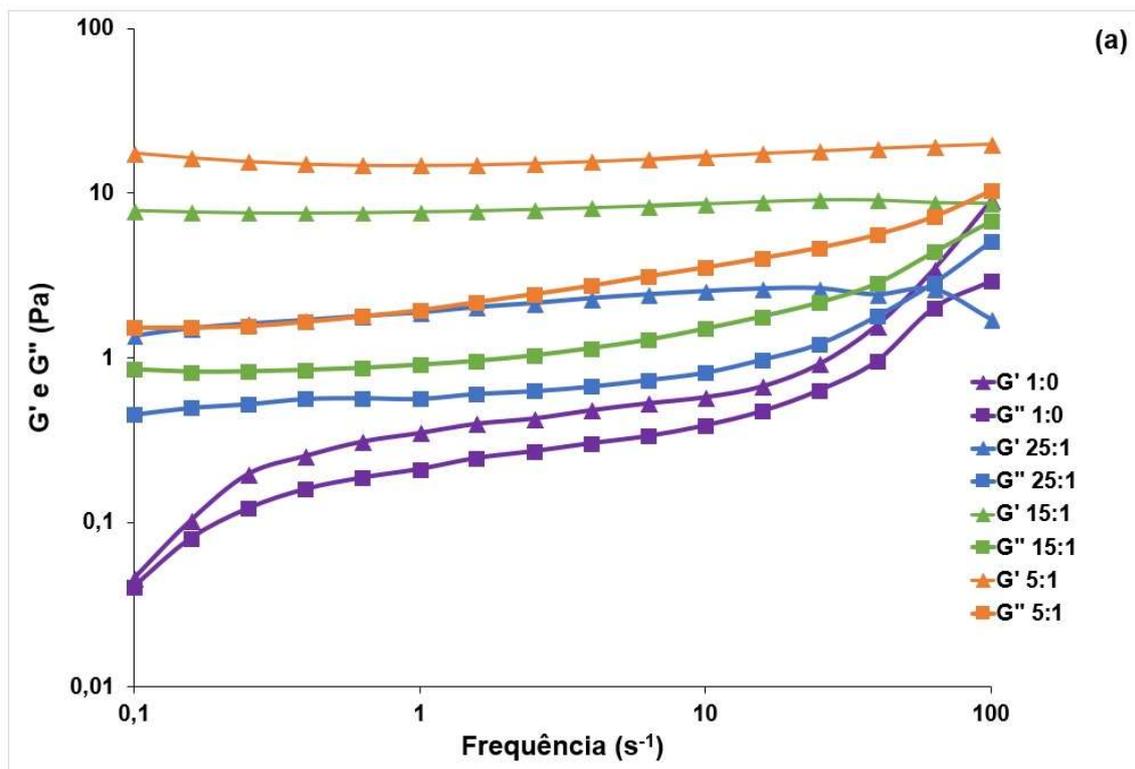


Figura 4. Propriedades viscoelásticas (G' , módulo elástico, e G'' , módulo viscoso) em função da frequência (s^{-1}) dos microgéis de FG e complexos eletrostáticos das misturas FG:P no pH 3,7 (a) à $T_{ambiente}$ e (b) a 98 °C.

O comportamento de G' e G'' em função da variação da frequência apresenta como a amostra reage à uma deformação constante e reversível, aplicada durante um período de tempo, e contribui com informações quanto ao tipo de estrutura da dispersão (ZHANG et al., 2018). Na Figura 4a, foram observados valores de G' maiores do que G'' em todas as amostras à T_{ambiente} , indicando a formação de estrutura de gel. A dispersão FG:P 1:0 apresentou comportamento viscoelástico com os valores de G' e G'' dependentes da frequência. Na mistura FG:P 25:1 ocorreu predomínio do comportamento elástico, com pequena mudança para viscoso em alta frequência. Enquanto que as misturas FG:P 15:1 e 5:1 mostraram independência da frequência, sendo G' maior que G'' , indicando formação de rede de gel fortemente conectada e características sólidas (RU et al., 2012; XIONG et al., 2016).

Na Figura 4b, o comportamento de G' e G'' das dispersões aquecidas a 98 °C foi similar ao das dispersões sem aquecimento (Figura 4a), entretanto, com valores maiores, indicando fortalecimento da estrutura. Em relação à mistura FG:P 5:1 ocorreu mudança de comportamento, de predominantemente elástico em baixas frequências, para viscoso em altas frequências, caracterizando um gel fraco.

3.2 Avaliação das propriedades espumantes

Os efeitos na formação e estabilidade de espumas obtidas pelo batimento das dispersões de FG e misturas FG:P no pH 3,7 à T_{ambiente} e com tratamento térmico a 98 °C são apresentados na Figura 5.

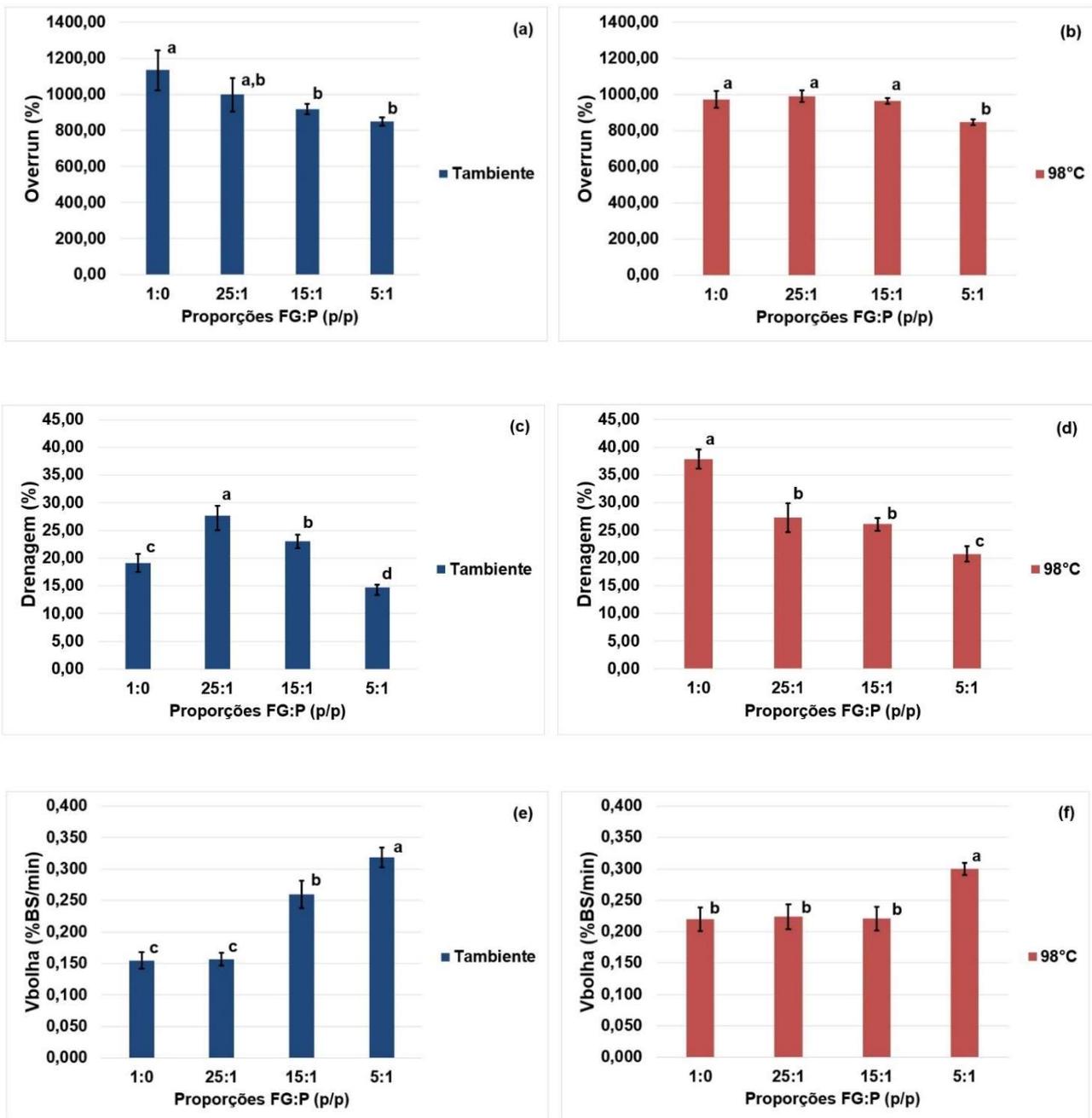


Figura 5. Resultados das medidas de *Overrun* (%), (a) à T_{ambiente} e (b) a 98 °C, *Drenagem* (%), (c) à T_{ambiente} e (d) a 98 °C, e *V_{bolha}* (%BS/min), (e) à T_{ambiente} e (f) a 98 °C, das espumas obtidas com as diferentes dispersões de FG e misturas FG:P no pH 3,7. Letras iguais, no mesmo gráfico, indicam que não houve diferença estatística ($p>0,05$).

As espumas preparadas a partir das dispersões à T_{ambiente} nas proporções FG:P 1:0 e 25:1 não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) no *overrun*, porém as amostras nas proporções FG:P 1:0 e a partir de FG:P 15:1 apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), mostrando redução na incorporação de ar com a adição de pectina em maiores proporções (Figura 5a). O tratamento térmico a 98°C das dispersões de proporções FG:P 1:0, 25:1 e 15:1 não produziu diferença significativa ($p > 0,05$) no valor de *overrun* entre essas espumas. Enquanto que a dispersão preparada na proporção FG:P 5:1 apresentou menor valor ($p < 0,05$) para essa medida (Figura 5b). A maior viscosidade, sobretudo, das dispersões FG:P 5:1 em altas taxas de deformação (Figura 3), pode ter contribuído para a redução no *overrun* das espumas.

A drenagem das espumas com proporções FG:P 25:1 e 15:1 à T_{ambiente} (Figura 5c) foi estatisticamente maior do que nas outras duas proporções, FG:P 1:0 e 5:1. O aquecimento das dispersões a 98°C produziu elevada drenagem na espuma da dispersão sem pectina FG:P 1:0, ($37,86 \pm 1,70\%$), entretanto, a adição de pectina reduziu essa instabilidade, atingindo $20,74 \pm 1,35\%$ com a proporção FG:P 5:1 (Figura 5d).

A taxa de crescimento de bolha (V_{bolha}) correlaciona-se às instabilidades referentes à coalescência e desproporção, que ocorrem por diferentes mecanismos. Na coalescência o crescimento das bolhas acontece pela aproximação das mesmas devido à drenagem de líquido, enquanto que na desproporção, a diferença de pressão entre as bolhas de diferentes tamanhos promove a difusão do gás de uma para outra (ROUIMI et al., 2005; WALSTRA; VLIET, 2008).

As espumas provenientes das dispersões à T_{ambiente} mostraram aumento da drenagem na proporção FG:P 25:1 em comparação à FG:P 1:0 (Figura 5c), e o V_{bolha} entre elas não apresentou diferença estatística ($p > 0,05$) (Figura 5e), indicando que a presença de pectina proporcionou estabilidade à desproporção. Com maior adição do polissacarídeo, proporções FG:P 15:1 e 5:1, a drenagem diminuiu (Figura 5c) e o V_{bolha} aumentou (Figura 5e), levando ao predomínio da desproporção nessas espumas.

Em geral, a adição de pectina (proporções FG:P 15:1 e 5:1) representou um valor de G' com menor dependência da frequência (Figura 4a), indicando

comportamento mais sólido no gel. Essa condição contribui para a menor ocorrência de drenagem das espumas com dispersões à T_{ambiente} . Na condição FG:P 25:1 à T_{ambiente} , provavelmente, a pectina complexou com a proteína, portanto, houve menor quantidade de pectina na fase aquosa, conduzindo à maior drenagem e, no entanto, a interação da pectina com a proteína auxiliou na interface, para menor transferência de gases e redução na ocorrência da desproporção.

Observando a Figura 5f, verificou-se que o V_{bolha} das espumas preparadas das dispersões com proporções FG:P 1:0, 25:1 e 15:1 a 98°C não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$), portanto, a estabilidade à coalescência nas espumas com adição de pectina melhorou, visto que a drenagem reduziu à valores estatisticamente iguais ($p < 0,05$) com a adição de pectina na proporções FG:P 25:1 e 15:1 e foi elevado na proporção FG:P 1:0 (Figura 5d). Na proporção FG:P 5:1, o valor da drenagem foi estatisticamente inferior em relação às outras proporções, e o V_{bolha} aumentou significativamente, confirmando a maior instabilidade à desproporção dessas amostras. Dessa forma, observamos que o aquecimento a 98 °C diminuiu a desproporção na condição FG:P 1:0, provavelmente, pela melhor barreira do filme quanto à transferência de gás na interface ar-água com a formação de agregados. González-Pérez et al. (2005) sugeriram que no pH 3,0 e com aquecimento, a helianthinina está presente em subunidades, desdobradas e flexíveis, as quais no batimento de espumas formam fortes filmes na interface, que previnem a desproporção.

3.3 Avaliação das propriedades emulsificantes

A distribuição de tamanho das gotículas das emulsões preparadas com as diferentes dispersões de FG e misturas FG:P à T_{ambiente} ou 98 °C mostrou três diferentes populações para todas as amostras avaliadas (Figura 6). Esse perfil de distribuição, não monomodal, também foi relatado por Mitidieri e Wagner (2002) e Camino e Pilosof (2011) para emulsões preparadas usando o homogeneizador Ultraturrax.

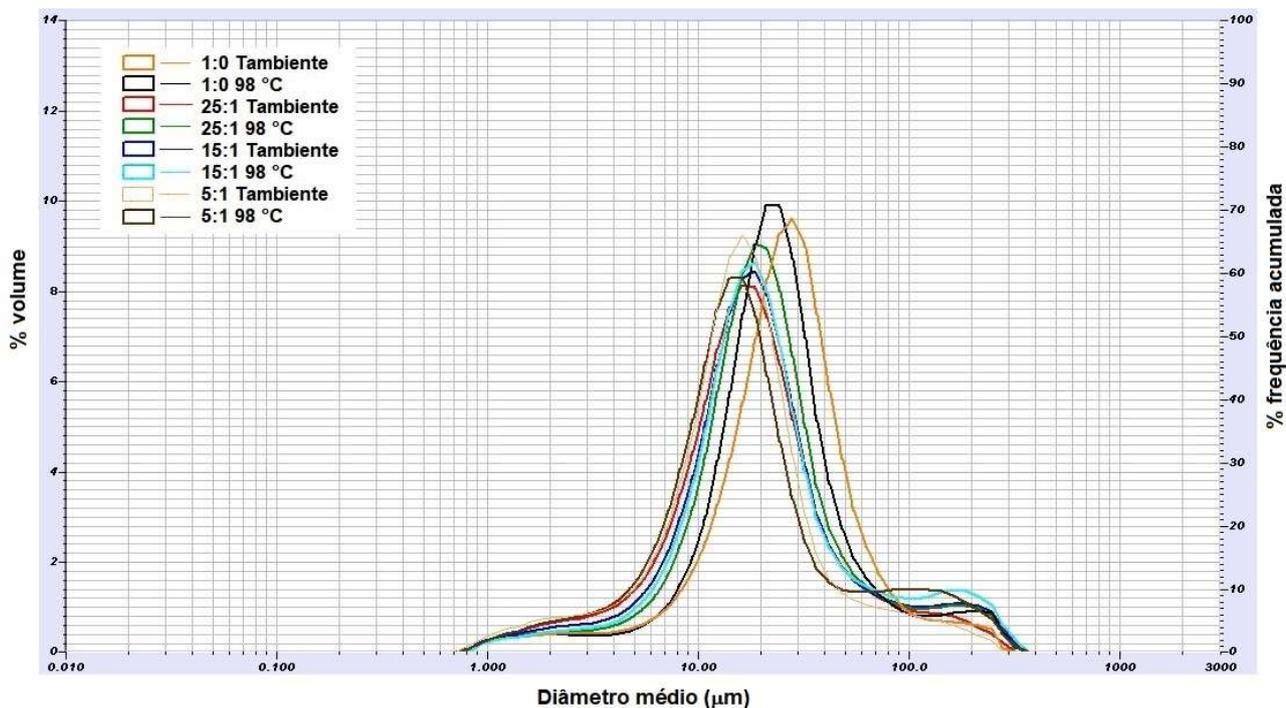


Figura 6. Distribuição do tamanho das gotículas das emulsões preparadas com as diferentes dispersões de FG e misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1, no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C.

As emulsões preparadas com as dispersões sem pectina (FG:P 1:0 T_{ambiente} e 98 °C) apresentaram maior porcentagem de frequência em diâmetros maiores de gotículas (Figura 6) e menor polidispersibilidade (Tabela 2). Em geral, a adição de pectina (proporções FG:P 25:1, 15:1 e 5:1) mostrou tendência de redução do tamanho médio das gotículas quando as emulsões foram preparadas com as dispersões à T_{ambiente} (Tabela 2) e foi observado deslocamento das curvas de distribuição na direção de diâmetros menores (Figura 6). A aplicação das dispersões FG:P a 98 °C no preparo das emulsões promoveu aumento da polidispersibilidade (Tabela 2) e relativo aumento da terceira população (Figura 6) em comparação às amostras não aquecidas. A microscopia óptica auxiliou na visualização das diferenças de tamanho das gotículas produzidas pela presença de pectina e pelo tratamento térmico (Figura 7).

Tabela 2. Diâmetro médio $D_{4,3}$ (μm) e polidispersibilidade da distribuição de tamanho das gotículas das emulsões preparadas com as dispersões FG e misturas FG:P no pH 3,7

	Diâmetro médio $D_{4,3}$ (μm)	Polidispersibilidade
1:0 T_{ambiente}	$34,196 \pm 1,689^a$	$1,99^c$
1:0 98°C	$34,913 \pm 1,717^{A,B}$	$2,43^D$
25:1 T_{ambiente}	$28,608 \pm 1,710^{b,c}$	$2,91^{a,b}$
25:1 98°C	$34,062 \pm 0,557^{A,B}$	$3,32^C$
15:1 T_{ambiente}	$32,090 \pm 2,637^{a,b}$	$3,53^a$
15:1 98°C	$37,660 \pm 0,800^A$	$4,78^B$
5:1 T_{ambiente}	$24,126 \pm 0,506^c$	$2,64^{b,c}$
5:1 98°C	$32,821 \pm 2,476^B$	$5,27^A$

Letras iguais, na mesma coluna, indicam que os valores não diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

Letras minúsculas correspondem à comparação à T_{ambiente} e letras maiúsculas, a 98°C .

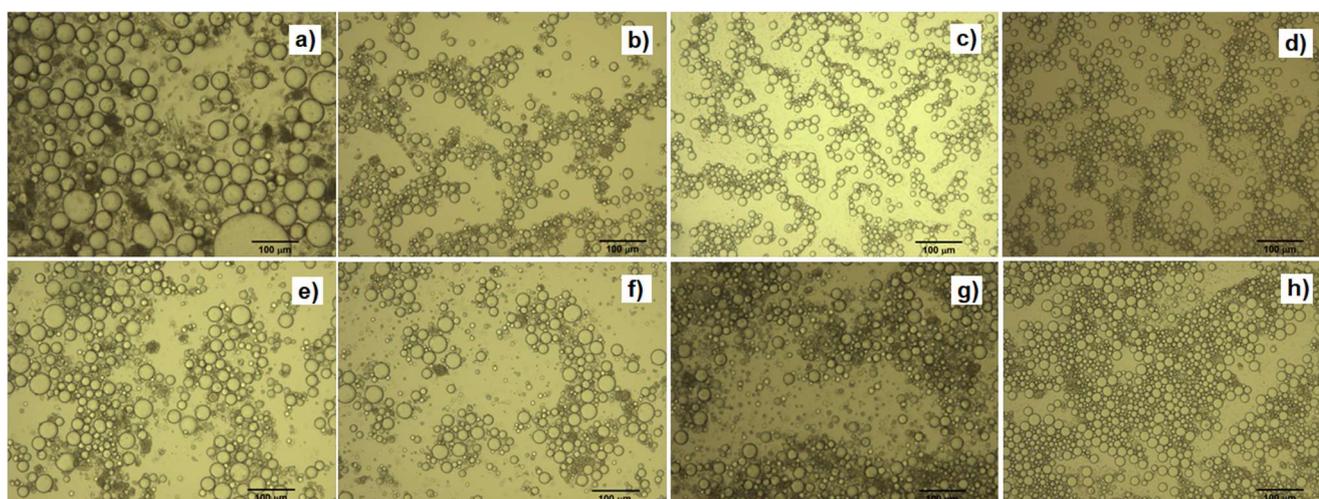


Figura 7. Microscopia óptica da emulsões no aumento de 20x preparadas com as dispersões nas proporções FG:P (a) 1:0 à T_{ambiente} , (b) 25:1 à T_{ambiente} , (c) 15:1 à T_{ambiente} , (d) 5:1 à T_{ambiente} , (e) 1:0 a 98°C , (f) 25:1 a 98°C , (g) 15:1 a 98°C e (h) 5:1 a 98°C , no pH 3,7.

As instabilidades das emulsões foram acompanhadas pelo escaneamento das amostras ao longo do tubo cilíndrico de vidro, no dia do preparo e em intervalos

de 24 horas por 4 dias. Os perfis de *backscattering* (%BS) em função do tubo de vidro, do fundo (lado esquerdo) para o topo (lado direito) são apresentados na Figura 8.

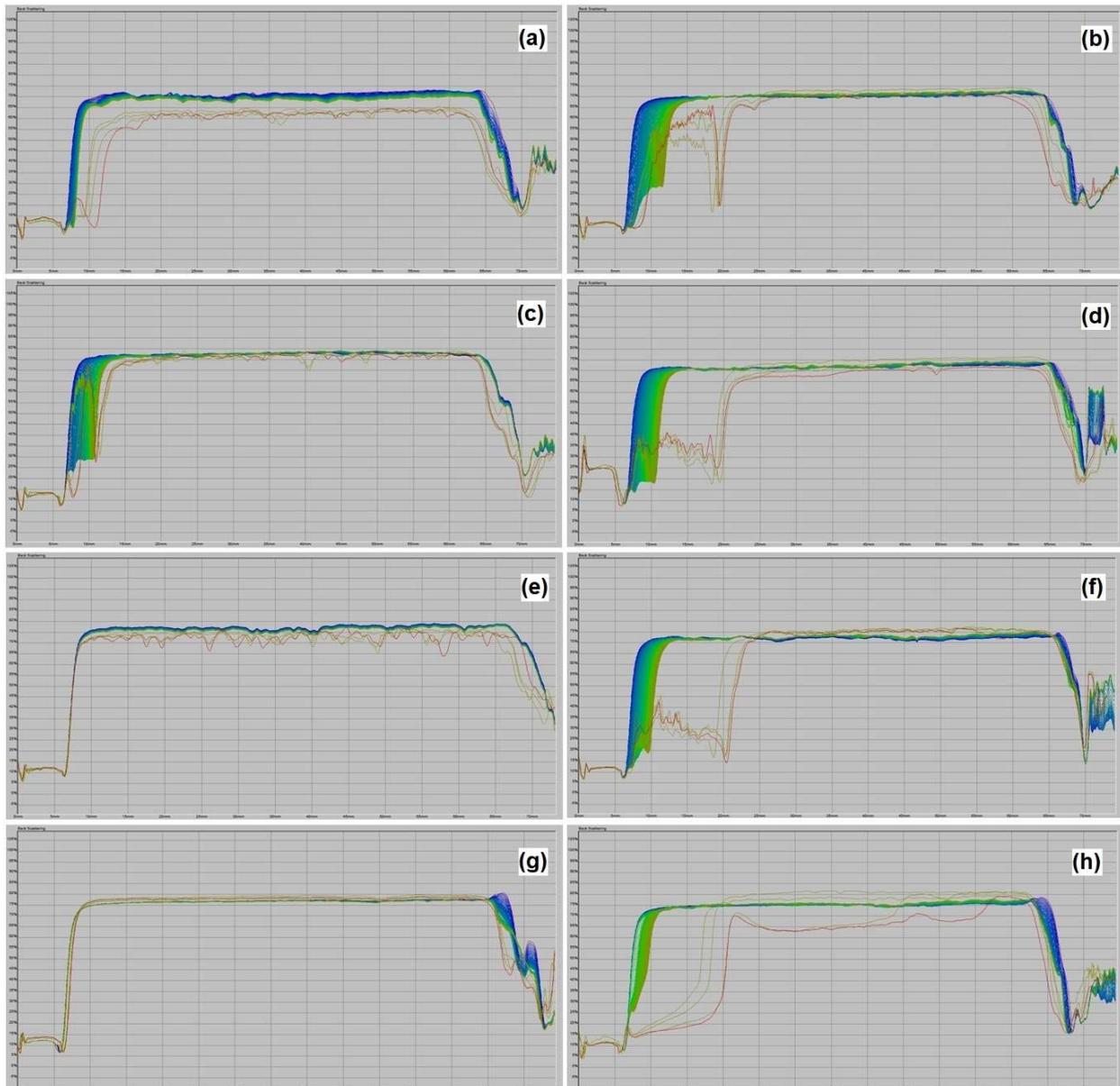


Figura 8. Perfis de *backscattering* (%BS) versus o comprimento do tubo de vidro (mm), do fundo (lado esquerdo) para o topo (lado direito), das diferentes emulsões preparadas com as dispersões de proporções FG:P (a) 1:0 à T_{ambiente} , (b) 1:0 a 98 °C, (c) 25:1 à T_{ambiente} , (d) 25:1 a 98 °C, (e) 15:1 à T_{ambiente} , (f) 15:1 a 98 °C, (g) 5:1 à T_{ambiente} e (h) 5:1 a 98 °C, e pH 3,7.

Os valores médios iniciais de %BS, logo após o preparo, foram 61,12, 68,13, 67,12 e 68,24% para as amostras de emulsões preparadas com as dispersões FG:P 1:0, 25:1, 15:1 e 5:1 à T_{ambiente} , respectivamente. Na mesma ordem das proporções, as amostras com tratamento térmico a 98 °C mostraram os valores de 61,24, 63,90, 64,52 e 67,26% BS. Então, observou-se a tendência desses valores iniciais de %BS serem maiores nas amostras que foram preparadas com as dispersões contendo pectina à T_{ambiente} , onde maior %BS corresponde à um menor tamanho das gotículas. Esses dados complementam as informações da distribuição de tamanho (Figura 6) e da microscopia óptica (Figura 7).

A cremação é uma instabilidade que ocorre devido à diferença de densidade entre as fases contínua e descontínua, fazendo com que as gotículas de óleo se concentrem na parte superior das emulsões tipo óleo-água, como nesse estudo, por ação da gravidade (MANGINO, 1994; WALSTRA; VLIET, 2008). A avaliação qualitativa da Figura 8, mostra uma variação de *backscattering* do lado esquerdo dos perfis, correspondente ao fundo do tubo de vidro (0-25 mm), com exceção das proporções FG:P 15:1 e 5:1 à T_{ambiente} (Figura 8e e 8g). Esse comportamento da curva e a respectiva altura do tubo indicam a ocorrência de cremação nas emulsões. Comparativamente, a cremação foi maior nas amostras preparadas com as dispersões que foram aquecidas a 98 °C (Figura 8b, 8d, 8f e 8h), e a progressiva adição de pectina reduziu essa instabilidade, principalmente nas emulsões preparadas com as dispersões à T_{ambiente} (Figura 8a, 8c, 8e e 8g).

Nos perfis de transmitância (%) (ANEXO) foi observada clarificação nessa mesma região do tubo (0-25 mm), evidenciando a cremação, considerando que as emulsões apresentavam aparência opaca. O fato das emulsões preparadas com as dispersões contendo pectina e aquecidas a 98 °C terem apresentado maior polidispersibilidade (Tabela 2) pode ter contribuído para que essa instabilidade fosse maior, enquanto que o menor tamanho médio (Tabela 2 e Figura 6) e um relativo aumento de viscosidade na fase contínua das amostras provenientes das dispersões com maior adição de pectina à T_{ambiente} (Figura 3) promoveram redução na cremação, considerando que os principais fatores envolvidos nessa instabilidade são o tamanho das gotículas e a viscosidade da fase contínua (DAMODARAN, 2005).

A floculação e a coalescência são os outros dois tipos de instabilidade que podem ocorrer nas emulsões. A floculação está relacionada com forças de atração (forças de van der Waals, eletrostáticas e estéricas), promovendo a agregação física das gotículas, e a coalescência corresponde à união de gotículas, compondo uma de tamanho maior. Em geral, a ocorrência da coalescência é um processo mais lento e é influenciada pelos efeitos da cremação e da floculação (CAMINO; PILOSOFF, 2011; DAMODARAN, 2005; MANGINO, 1994).

A floculação foi correlacionada com a variação da medida de *backscattering* (%) na altura de 25-55 mm do tubo de vidro, região livre da ocorrência de cremação, onde a redução nos valores BS (%) corresponde ao aumento de tamanho das gotículas com o passar do tempo e, indiretamente, representa a agregação das gotículas. A Figura 9 mostra o delta BS (%) em função do tempo (h) medido na altura de 25-55 mm do tubo de vidro para cada uma das emulsões.

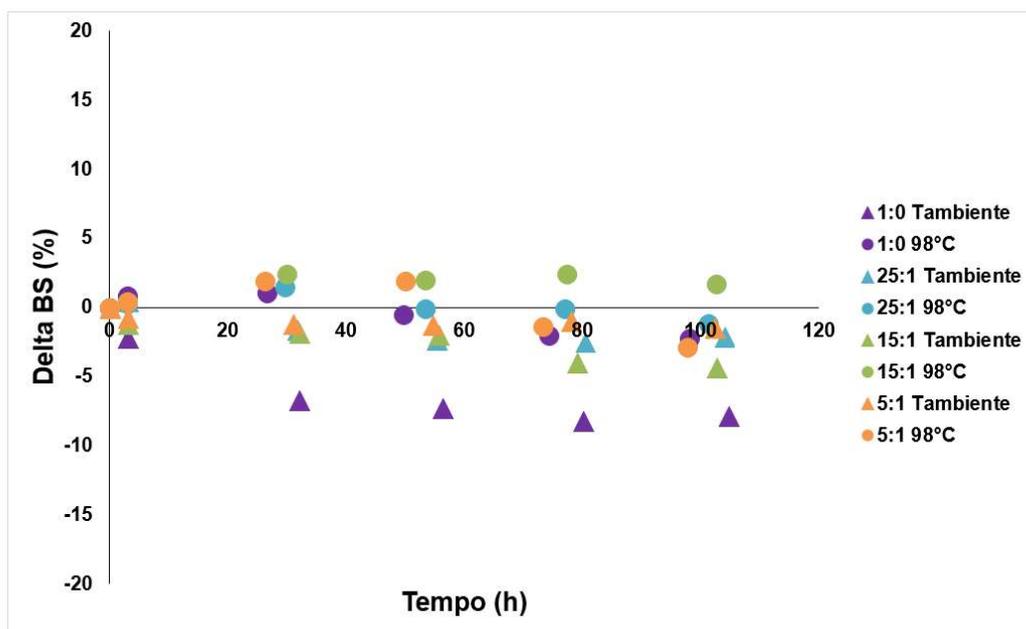


Figura 9. Delta BS (%) em função do tempo (h) para as emulsões preparadas com as diferentes dispersões FG e misturas FG:P, 25:1, 15:1 e 5:1, no pH 3,7 à T_{ambiente} e 98 °C.

Os resultados indicaram que a emulsão preparada a partir da dispersão FG:P 1:0 à T_{ambiente} foi a que apresentou maior variação no delta BS (%) em curto espaço de tempo, correspondendo à ocorrência de floculação (Figura 9). As

dispersões utilizadas na emulsificação foram preparadas na região do pl da farinha de girassol e essa condição pode aumentar a atração e a formação de ligações dissulfeto entre as proteínas adsorvidas no filme das diferentes gotículas de óleo, conduzindo à floculação, pois a repulsão eletrostática é fraca para superar as forças atrativas (MCCLEMENTS, 2004). Estudos explicam que a utilização de complexos eletrostáticos de proteínas-polissacarídeos no preparo de emulsões reduz as forças de atração de van der Waals e aumentam as repulsões estéricas e eletrostáticas entre as gotículas, melhorando a estabilidade da emulsão, dependendo do tipo e concentração do polissacarídeo (DICKINSON, 2011; XU et al., 2017). No presente estudo, a adição de pectina reduziu a ocorrência da floculação ao longo do tempo, melhorando a estabilidade das emulsões preparadas com as dispersões à T_{ambiente} .

Em geral, a avaliação da Figura 9 mostrou que as emulsões preparadas com as dispersões à T_{ambiente} foram mais propensas à ocorrência de floculação nas primeiras horas de acompanhamento, em comparação às preparadas com as dispersões tratadas termicamente, que apresentaram essa instabilidade posteriormente. Entretanto, essa variação do delta BS (%) com o decorrer do tempo para as emulsões preparadas com as dispersões a 98 °C pode também ter ocorrido em função da coalescência das gotículas, visto que a cremação foi mais elevada nessas amostras (Figura 8).

4. CONCLUSÕES

Verificou-se que a formação e características dos complexos eletrostáticos com a farinha de girassol foram dependentes principalmente da proporção de pectina adicionada. A adição de pectina (FG:P 25:1, 15:1 e 5:1) promoveu interações eletrostáticas com a farinha de girassol, na região de seu pl, indicado pela redução na opacidade das dispersões, bem como pela reologia, que mostrou o comportamento pseudoplástico das amostras e a formação de gel, com valores de G' superiores aos de G'' . Na avaliação das propriedades funcionais, os efeitos do tratamento térmico puderam ser melhor observados. Nas propriedades espumantes, a adição de pectina reduziu o *overrun* apenas em altas concentrações (FG:P 15:1 e 5:1 à T_{ambiente} e FG:P 5:1 a 98°C) e, em geral, a coalescência diminuiu. Nas propriedades emulsificantes, a adição de pectina nas dispersões à T_{ambiente}

produziu gotículas de menor tamanho, o que contribuiu para maior estabilidade à cremeação, enquanto que com as dispersões a 98 °C, essa instabilidade aumentou. Considerando a emulsão produzida a partir da dispersão FG:P 1:0 à T_{ambiente}, foi observado que a adição de pectina reduziu a ocorrência de floculação. Portanto, a aplicação da farinha de girassol mostrou-se viável com os tratamentos estudados e a escolha das melhores condições no preparo das dispersões dependem das características e estabilidade necessárias aos produtos a serem desenvolvidos.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP (departamentos DEPAN e DEA) pelo apoio nas análises de caracterização da farinha de girassol (composição centesimal e potencial zeta), ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pelo auxílio na realização da caracterização térmica da farinha (microDSC), e ao Instituto Fraunhofer (IVV-Alemanha) no suporte para a execução das análises reológicas das amostras. Ao CNPq pelo financiamento do projeto (processo nº 402022/2014-9) e concessão de bolsa de mestrado (processo nº 130428/2016-7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. Association of Official Methods Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16th edition. AOAC, Arlington, 1997.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, 37, p. 911-917, 1959.

CAMINO, N. A.; PILOSOF, A. M. R. Hydroxypropylmethylcellulose at the oil-water interface. Part II. Submicron-emulsions as affected by pH. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1051-1062, 2011.

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

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

COOPER, C. L.; DUBIN, P. L.; KAYITMAZER, A. B.; TURKSEN, S. Polyelectrolyte-protein complexes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 10, p. 52-78, 2005.

DAMODARAN, S. Protein stabilization of emulsions and foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. 54-66, 2005.

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

DICKINSON, E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. **Soft Matter**, v. 4, p. 932-942, 2008.

DICKINSON, E. Mixed biopolymers at interfaces: competitive adsorption and multilayer structures. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1966-1983, 2011.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; MERCK, K. B.; VEREIJKEN, J. M.; van KONINGSVELD, G. A.; GRUPPEN, H.; VORAGEN, A. G. J. Isolation and characterization of undenatured chlorogenic acid free sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 1713-1719, 2002.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; VEREIJKEN, J. M.; van KONINGSVELD, G. A.; GRUPPEN, H.; VORAGEN, A. G. J. Formation and stability of foams made with sunflower (*Helianthus annuus*) proteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53, p. 6469-6476, 2005.

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

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** – 6th ed.; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, v. 2, p. 655-730, 2005.

HOEFLER, A. C. Hydrocolloid sources, processing, and characterization. In: **Hydrocolloids**; Eagan Press, Minnesota, p. 7-25, 2004.

HONG, Y-H.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of hydrogel particles by thermal treatment of b-lactoglobulin-chitosan complexes. **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 5653-5660, 2007.

JONES, O. G.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of biopolymer particles by thermal treatment of b-lactoglobulin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1312-1321, 2009.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D.J. Biopolymer nanoparticles from heat-treated electrostatic protein-polysaccharide complexes: factors affecting particle characteristics. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, p. N36-N43, 2010.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Recent progress in biopolymer nanoparticle and microparticle formation by heat-treating electrostatic protein-polysaccharide complexes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 49-62, 2011.

JONES, O. G.; LESMES, U.; DUBIN, P.; MCCLEMENTS, D. J. Effect of polysaccharide charge on formation and properties of biopolymer nanoparticles created by heat treatment of β -lactoglobulin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 374-383, 2010.

KACHRIMANIDOU, V.; KOPSAHELIS, N.; ALEXANDRI, M.; STRATI, A.; GARDELI, C.; PAPANIKOLAOU, S.; KOMAITIS, M.; KOOKOS, I. K.; KOUTINAS, A. A. Integrated sunflower-based biorefinery for the production of antioxidants, protein isolate and poly(3-hydroxybutyrate). **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 106-113, 2015.

KAREFYLLAKIS, D.; ALTUNKAYA, S.; BERTON-CARABIN, C.; van der GOOT, A. J.; NIKIFORIDIS, C. V. Physical bonding between sunflower proteins and phenols: Impact on interfacial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 326-334, 2017.

KREPS, F.; VRBIKOVÁ, L.; SCHMIDT, S. Industrial rapeseed and sunflower meal as source of antioxidants. **Int. Journal of Engineering Research and Applications**, v. 4, p. 45-54, 2014.

KUROPATWA, M.; TOLKACH, A.; KULOZIK, U. Impact of pH on the interactions between whey and egg white proteins as assessed by the foamability of their mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2174-2181, 2009.

LAEMMLI, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. **Nature**, v. 227, p. 680-685, 1970.

LAU, K.; DICKINSON, E. Structural and rheological properties of aerated high sugar systems containing egg albumen. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 5, p. E232-E239, 2004.

LAZIDIS, A.; HANCOCKS, R. D.; SPYROPOULOS, F.; KREUB, M.; BERROCAL, R.; NORTON, I. T. Whey protein fluid gels for the stabilization of foams. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 209-217, 2016.

LUTZ, R.; ASERIN, A.; PORTNOY, Y.; GOTTIEB, M.; GARTI, N. On the confocal images and the rheology of whey protein isolated and modified pectins associated complex. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 69, p. 43-50, 2009.

MANGINO, M. E. Protein interactions in emulsions: protein-lipid interactions. In: HETTIARACHCHY, N. S.; ZIEGLER, G. R. **Protein Functionality in Food Systems**; Marcel Dekker, Inc., New York, p. 147-179, 1994.

MCCLEMENTS, D. J. Protein-stabilized emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** **9**, p. 305-313, 2004.

MITIDIERI, F. E.; WAGNER, J. R. Coalescence of o/w emulsions stabilized by whey and isolate soybean proteins. Influence of thermal denaturation, salt addition and competitive interfacial adsorption. **Food Research International**, v. 35, p. 547-557, 2002.

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

NICOLAI, T.; DURAND, D. Controlled food protein aggregation for new functionality. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 18, p. 249-256, 2013.

PATINO, J. M. R.; PILOSO, A. M. R. Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1925-1937, 2011.

ROUIMI, S.; SCHORSCH, C.; VALENTINI, C.; VASLIN, S. Foam stability and interfacial properties of milk-surfactant systems. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 467-478, 2005.

RU, Q.; WANG, Y.; LEE, J.; DING, Y.; HUANG, Q. Turbidity and rheological properties of bovine serum/pectin coacervates: effect of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 838-846, 2012.

SADAHIRA, M. S.; LOPES, F. C. R.; RODRIGUES, M. I.; NETTO, F. M. Influence of protein-pectin electrostatic interaction on the foam stability mechanism. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 55-61, 2014.

SCHMIDT, I.; NOVALES, B.; BOUÉ, F. AXELOS, M. A. V. Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 316-324, 2010.

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.

TURBISCAN CLASSIC MA2000. USER GUIDE. 75 p. Formulacion Smart scientific analysis. www.formulation.com

VILLANUEVA, A.; VIOGUE, J.; SÁNCHEZ-VIOGUE, R.; CLEMENTE, A.; BAUTISTA, J.; MILLÁN, F. Production of an extensive sunflower protein hydrolysate by sequential hydrolysis with endo- and exo-proteases. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 6, p. 472-476, 1999.

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 (Second Edition)**, p. 4835-4841, 2003.

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. 1-15, 2016.

XIONG, W.; REN, C.; JIN, W.; TIAN, J.; WANG, Y.; SHAH, B. R.; LI, J.; LI, B. Ovalbumin-chitosan complex coacervation: phase behavior, thermodynamic and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 895-902, 2016.

XU, X.; LUO, L.; LIU, C.; MCCLEMENTS, D. J. Utilization of anionic polysaccharides to improve the stability of rice glutelin emulsions: impact of polysaccharide type, pH, salt and temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 64, p. 112-122, 2017.

ZHANG, Z.; ARRIGHI, V.; CAMPBELL, L.; LONCHAMP, J.; EUSTON, S. R. Properties of partially denatured whey protein products: viscoelastic properties. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p. 298-308, 2018.

ZIMMERER, L.; JONES, O. G. Emulsification capacity of microgels assembled from β -lactoglobulin and pectin. **Food Biophysics**, v. 9, p. 229-237, 2014.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO OVO POR FARINHA DE GIRASSOL E COMPLEXOS ELETROSTÁTICOS DE FARINHA DE GIRASSOL-PECTINA EM BOLOS

Raquel Carolina Giarola^a, Elizabeth Harumi Nabeshima^a, Flávio Martins Montenegro^a, Roseli Aparecida Ferrari^a, Mitie Sônia Sadahira^a

^aInstituto de Tecnologia de Alimentos/ITAL, Av. Brasil, 2880, CEP 13070-178, Campinas, Brasil

O artigo foi submetido à revista LWT – Food Science and Technology

Resumo

O bolo é um produto de grande aceitabilidade, no qual as proteínas apresentam funcionalidades importantes durante seu preparo e na qualidade final. As proteínas de origem vegetal têm mostrado competitividade em comparação às de origem animal, também pela tendência de desenvolvimento de produtos para pessoas com restrições alimentares. A farinha de girassol pode ser uma boa fonte de proteínas, entretanto, sua aplicação em produtos é difícil devido à presença e oxidação do ácido clorogênico. O objetivo desse trabalho foi substituir o ovo pela farinha de girassol ou complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina em bolos avaliando seus efeitos na massa e no produto forneado. A farinha de girassol (FG) promoveu boa aeração da massa, e houve aumento da viscosidade inicial da massa, na substituição por FG ou complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P). Essas alterações na massa de bolo levaram ao menor volume específico dos bolos, com colapso da estrutura na formulação FG e maior firmeza e poros de menor tamanho na formulação FG-P. Os bolos da formulação FG apresentaram esverdeamento e escurecimento dos miolos, enquanto que os complexos com pectina mantiveram a coloração clara no produto. A aplicação da farinha de girassol apresentou diversos impactos tecnológicos nos bolos, enquanto os complexos eletrostáticos com pectina melhoraram a formação da estrutura e a

cor, entretanto, são necessários ajustes para aumentar o volume e a maciez dos bolos.

1. INTRODUÇÃO

O bolo é um tipo de produto de panificação de grande aceitabilidade e consumo em diversas ocasiões. A massa de bolo pode ser definida como um sistema de emulsão do tipo óleo em água contendo bolhas de ar na fase gordurosa e o restante dos ingredientes dissolvidos ou dispersos na fase aquosa (BENNION; BAMFORD, 1997; CAUVAIN, 2003).

O ovo é um dos principais ingredientes das formulações de bolo, contribuindo com as propriedades espumantes e emulsificantes, durante o batimento da massa, e com a formação da estrutura durante o forneamento, fornecendo volume adequado e estrutura macia que são característicos do produto (INDRANI; RAO, 2008; ROCHERS et al., 2004; WILDERJANS et al, 2013). Fatores como alergia às proteínas do ovo, tendência de alimentos com composição vegana, vegetariana ou dietas especiais tem motivado a substituição das proteínas do ovo por outras fontes de proteína, que possam oferecer propriedades funcionais semelhantes (AROZARENA et al., 2001; LIN et al., 2017). Adicionalmente, a redução de custos no desenvolvimento das formulações também é significativa, desde que as proteínas de origem animal representam elevados custos de produção e mercado, e a possibilidade de maior sustentabilidade nos produtos, com a redução nos impactos ambientais, pela utilização de uma proteína de fonte vegetal (AIKING, 2011; PARASKEVOPOULOU et al., 2015).

A farinha de girassol, subproduto da extração de óleo, tem se mostrado bastante competitiva em relação à produtividade, questões econômicas e ambientais, sendo uma fonte alternativa de proteínas. Ela contém nutrientes e grande quantidade de proteínas que podem ter suas propriedades funcionais utilizadas na produção de alimentos (CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994). Entretanto, a presença de compostos fenólicos, como o ácido clorogênico, em grandes quantidades, dificulta a aplicação em produtos com pH neutro ou alcalino devido à oxidação e indesejável escurecimento (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016).

A parcial ou total substituição do ovo por outras fontes de proteínas, hidrocolóides e emulsificantes tem sido avaliada. Autores destacam as dificuldades envolvidas na obtenção da massa e produtos assados adequados, do ponto de vista tecnológico e sensorial (ARZARENA et al., 2001; ASHWINI; JYOTSNA; INDRANI, 2009; LIN et al., 2017; RAHMATI; TEHRANI, 2014). Complexos eletrostáticos podem ser preparados pela mistura de proteínas e polissacarídeos com a intenção de melhorar a performance de proteínas na formação e estabilidade de espumas, emulsões e géis, os quais combinam as propriedades funcionais de ambos os ingredientes (SCHMITT; TURGEON, 2011; SCHMITT et al., 1998). A obtenção desses complexos depende das interações eletrostáticas atrativas entre os componentes, geralmente atingida pela mistura de proteínas carregadas positivamente ($\text{pH} < \text{ponto isoeletrico} - \text{pI}$) ou próximo do pI, e polissacarídeos aniônicos, como por exemplo, a pectina (DICKINSON, 2008; PATINO; PILOSOF, 2011).

O objetivo desse estudo foi avaliar a substituição do ovo por farinha de girassol ou complexos eletrostáticos constituídos por farinha de girassol e pectina na formulação de bolo, comparando os efeitos na massa, no produto forneado e durante a estocagem, pretendendo agregar valor a este subproduto através da utilização desta fonte alternativa de proteínas como ingrediente na alimentação humana e obter um produto com características tecnológicas adequadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A farinha de girassol ($6,51 \pm 0,13\%$ de umidade, $53,01 \pm 0,13\%$ de proteínas, $8,32 \pm 0,02\%$ de cinzas e $1,50 \pm 0,12\%$ de gordura), obtida de uma mistura comercial de sementes e moagem da torta após a extração do óleo, foi fornecida pelo Instituto Fraunhofer – IVV (Alemanha), através do projeto de cooperação bilateral Brasil-Alemanha SUNPRO. Pectina de baixa metoxilação (GENU Pectin tipo LM CG-22, grau de esterificação 47,2%, massa molecular 90 kDa) foi doada pela empresa CPKelco (Grossenbrode, Alemanha). Os outros ingredientes foram gentilmente doados: gordura de palma pela empresa Agropalma (Limeira, Brasil);

ovo inteiro desidratado (Ovopan®) pela empresa Shinoda Alimentos Ltda. (Indaiatuba, Brasil); glucona delta-lactona (Dairy Mix GDL®) pela empresa Ashland/Germinal (Cabreúva, Brasil); propionato de sódio pela empresa Metachem Industrial Comercial Ltda. (São Paulo, Brasil); e conservante líquido ácido sórbico (Shelf Life Diluído®) pela empresa PMAN (Guarulhos, Brasil). Farinha de trigo, açúcar, fermento químico em pó e sal foram adquiridos em comércio local.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo do ovo e seus substitutos

a) Ovo (O): Ovo inteiro desidratado foi reconstituído com água seguindo a recomendação do fornecedor, e homogeneizado em um liquidificador doméstico (Britânia Eletrodomésticos S.A., Joinville, Brasil). b) Farinha de girassol (FG): foi misturada com parte da água da formulação. c) Complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P): foram preparados pela mistura de farinha de girassol, água, pectina previamente hidratada e glucona delta-lactona (GDL), na proporção FG:P 21:1 (proteínas da farinha de girassol:pectina). Quando essa solução atingiu aproximadamente pH 3,7, a mesma foi aquecida até 98 °C e resfriada até temperatura ambiente. Testes preliminares foram feitos para definir a quantidade necessária de GDL e o pH foi monitorado com um pHmetro UltraBASIC (Denver Instrument, Bohemia, EUA).

2.2.2 Preparo da massa e forneamento

Os bolos foram preparados de acordo com a formulação de Montenegro (2011) com algumas modificações (Tabela 1).

Tabela 1. Formulações de bolo controle (O) e com farinha de girassol (FG) ou complexos eletrostáticos com farinha de girassol-pectina (FG-P)

Ingredientes	% (g/100g)		
	O	FG	FG-P
Farinha de trigo	26,9	26,9	26,9
Açúcar	22,5	22,5	22,5
Gordura de palma	9,6	9,6	9,6
Fermento químico em pó	2,8	2,8	2,8
Propionato de sódio	0,3	0,3	0,3
Sal	0,2	0,2	0,2
Ovo inteiro desidratado	4,0	-	-
Farinha de girassol	-	4,0	3,9
Pectina	-	-	0,1
Água	33,7	33,7	33,7
GDL	-	-	*

*GDL (Glucona delta-lactona) foi dosado usando a proporção 0,6 g GDL/g de proteína da farinha de girassol

O batimento da massa de bolo e o forneamento foram feitos de acordo com o fluxograma (Figura 1), e a descrição seguinte.

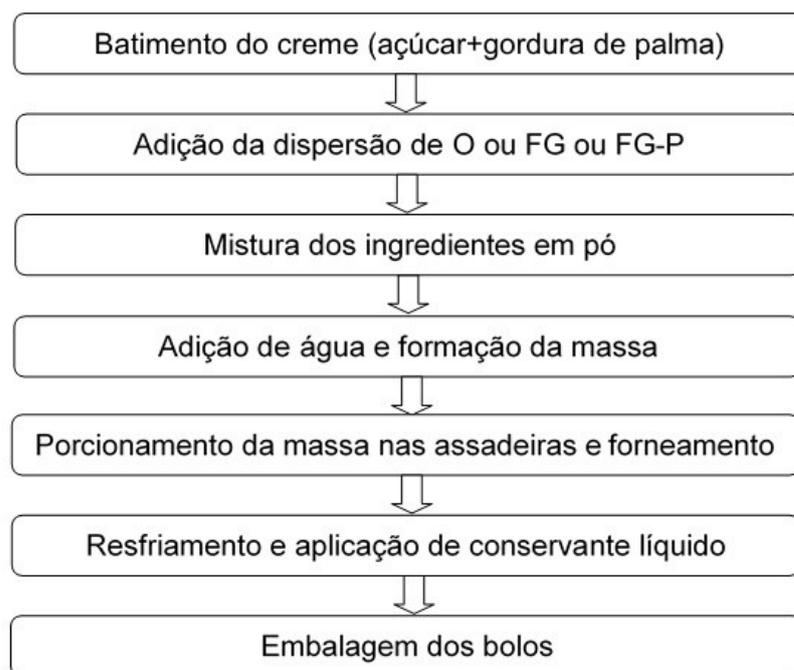


Figura 1. Etapas de preparo dos bolos.

Açúcar e gordura de palma foram misturados por 10 min na velocidade 3 em uma batedeira industrial (Irmãos Amadio Ltda., São Paulo, Brasil). Dispersões de O ou FG ou FG-P foram incorporadas por batimento durante 4 min na velocidade 2. Os ingredientes em pó foram adicionados e misturados por 2 min (velocidade 2). Então, a água foi adicionada e prosseguiu-se o batimento por mais 5 min (velocidade 2). A massa foi transferida para assadeiras de bolo (55 mm de diâmetro inferior, 75 mm de diâmetro superior e 30 mm de altura interna) e assados por 47 min a 160 °C usando forno elétrico de convecção (Vipinho 0448, Perfecta, Curitiba, Brasil). Depois de forneados, os bolos foram removidos das assadeiras e resfriados durante aproximadamente 50 min até atingir temperatura ambiente. Em seguida, foi aplicado o conservante líquido e os bolos foram acondicionados individualmente em embalagens metalizadas de polipropileno bi-orientado (BOPP/BOPP) e estocados em câmara a 25 °C e 75% UR.

2.2.3 Propriedades de viscosidade

As propriedades de viscosidade da farinha de trigo (FT), das misturas de FT com ovo (O), farinha de girassol (FG) ou complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) e das massas de bolo foram estudadas utilizando um

analisador rápido de viscosidade - RVA (*Rapid Visco Analyser* RVA 4500, Perten Instruments, Hägersten, Suécia).

A análise dos parâmetros de viscosidade para a farinha de trigo e misturas (FT+O, FT+FG e FT+FG-P) foi realizada conforme as condições do método padrão 2 do equipamento. Foram utilizados 3,5 g de sólidos, com umidade corrigida para 14%, e 25 ml de água deionizada. O teste foi feito em triplicata.

A análise na massa de bolo simulou o aquecimento no forno, com as condições definidas por Wilderjans et al. (2008). Foram feitas quatro repetições.

2.2.4 Densidade específica da massa de bolo

A densidade específica de cada massa de bolo foi determinada usando recipientes cilíndricos de vidro, e calculada pela relação entre massa (g) e volume (cm³). A medida foi feita em triplicata.

2.2.5 Microscopia óptica da massa de bolo

Amostras da massa de bolo recém preparada foram depositadas em lâminas de vidro, cobertas com lamínulas e analisadas por microscópio óptico (Microscope BX4, Olympus, Tokyo, Japão). As imagens foram capturadas no aumento de 10x, em duplicata de amostras.

2.2.6 Análises dos bolos

Os bolos foram avaliados um dia após o processamento (volume específico, umidade, atividade de água, cor e textura) e após 8, 15, 22 e 29 dias, repetindo as análises com exceção do volume específico. A análise da estrutura do miolo dos bolos foi feita 2-7 dias após o processamento.

2.2.6.1 Volume específico

O volume específico dos bolos foi medido com base no método 10-05.01 da AACCI (2010), calculando a relação entre volume e peso dos bolos (cm³/g). A análise foi feita em triplicata.

2.2.6.2 Umidade

A umidade dos bolos foi determinada em duas fases. As amostras foram preparadas conforme descrito no método 62-05.01 da AACCI (2010), e a análise foi feita de acordo com o método 44-15.02 da AACCI (2010). A determinação foi feita em triplicata.

2.2.6.3 Atividade de água

A atividade de água foi medida usando o equipamento Aqualab 4TEV (Decagon Devices, Pullman, EUA) à temperatura constante ($25,0 \pm 0,3$ °C). A determinação foi feita em triplicata de três bolos diferentes.

2.2.6.4 Cor

A cor do miolo dos bolos foi determinada com a utilização de um colorímetro portátil (CR410, Konica Minolta, Tokyo, Japão), usando o sistema de coordenadas CIEL*a*b*. As medidas foram feitas em três bolos.

2.2.6.5 Textura

A firmeza do miolo dos bolos foi medida utilizando um analisador de textura TAXT2i (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Inglaterra), com plataforma HDP/90, probe de alumínio SMS P/36R e foi medida a força em compressão. As condições de teste foram velocidade pré-teste: 1,0 mm/s, velocidade de teste: 1,7 mm/s, velocidade pós-teste: 10 mm/s e distância 10 mm, de acordo com o método 74-09.01 da AACCI (2010). A análise foi feita em pelo menos 10 bolos.

2.2.6.6 Análise da estrutura do miolo dos bolos

A análise foi realizada com base no método descrito por Sánchez-Pardo et al. (2008). Fatias centrais de três bolos foram cortadas e escaneadas (HP Scanjet G2710, Califórnia, EUA). Foram selecionadas subimagens com dimensões 240 x 165 pixels (32,43 x 22,30 mm) de cada imagem e as mesmas foram tratadas utilizando o software ImageJ (National Institutes of Health, EUA). Os parâmetros

número total de poros, área total das células (mm²), área média das células (mm²) e poros/cm², foram avaliados e calculados.

2.3 Análise estatística

O preparo dos bolos foi feito em triplicata de processo. A média e o desvio padrão dos resultados foram calculados e avaliados por análise de variância e teste de Tukey de comparação múltipla ($p < 0,05$) usando o software Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação das propriedades de viscosidade

As propriedades de viscosidade da farinha de trigo (FT) e de suas misturas com o ovo (O), farinha de girassol (FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) são apresentadas nos perfis obtidos pelo analisador rápido de viscosidade - RVA (Figura 2) e os parâmetros das respectivas amostras na Tabela 2.

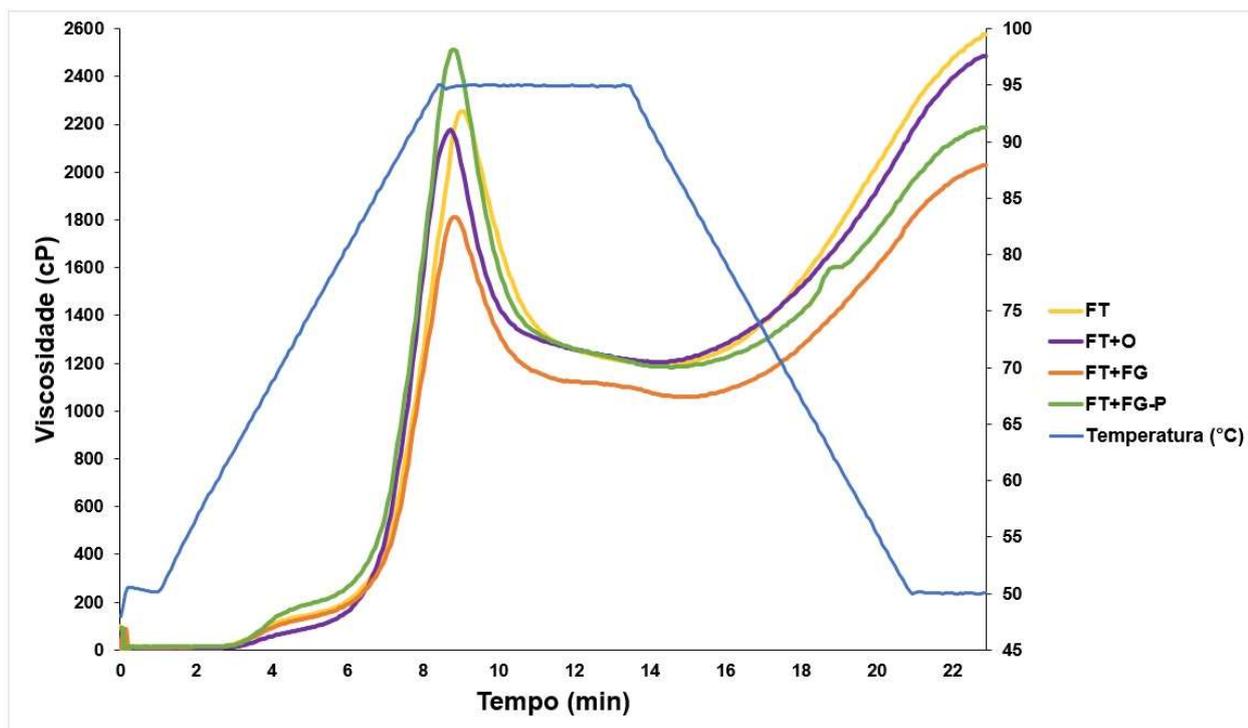


Figura 2. Perfis de viscosidade do analisador rápido de viscosidade (RVA) da farinha de trigo (FT) e misturas: com ovo (FT+O), com farinha de girassol (FT+FG) e com complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FT+FG-P).

Tabela 2. Propriedades de viscosidade da farinha de trigo e misturas com ovo (FT+O), farinha de girassol (FT+FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FT+FG-P)

Parâmetros	Misturas			
	FT	FT+O	FT+FG	FT+FG-P
Pico de viscosidade (cP)	2212 ± 59 ^b	2196 ± 38 ^b	1839 ± 43 ^c	2508 ± 7 ^a
Temperatura de empastamento (°C)	84,45 ± 0,43 ^b	83,20 ± 0,17 ^c	85,10 ± 0,00 ^a	83,48 ± 0,12 ^c
Viscosidade mínima (cP)	1167 ± 30 ^a	1193 ± 20 ^a	1078 ± 24 ^b	1182 ± 2 ^a
Quebra de viscosidade* (cP)	1044 ± 30 ^b	1003 ± 58 ^b	760 ± 20 ^c	1326 ± 6 ^a
Tendência à retrogradação** (cP)	1371 ± 25 ^a	1291 ± 22 ^b	985 ± 21 ^c	990 ± 22 ^c
Viscosidade final (cP)	2538 ± 54 ^a	2484 ± 3 ^a	2063 ± 45 ^c	2172 ± 23 ^b

*Quebra de viscosidade = pico de viscosidade – viscosidade mínima.

**Tendência à retrogradação = viscosidade final – viscosidade mínima.

Médias e desvios, na mesma linha, seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente ($p > 0,05$).

As misturas contendo os diferentes ingredientes apresentaram mudanças no comportamento de viscosidade em comparação ao perfil da farinha de trigo (Figura 2). A presença de outros ingredientes na mistura com FT adiantou a ocorrência do pico de viscosidade, onde a mistura FT+FG-P atingiu o maior valor (2508 ± 7 cP), seguida pela mistura FT+O (2196 ± 38 cP), e o menor valor foi obtido para a mistura FT+FG (1839 ± 43 cP). Esse parâmetro indica o grau de inchamento dos grânulos de amido e valores maiores de pico de viscosidade correspondem à alta capacidade de absorção de água (RAGAE; ABDEL-AAL, 2006). Dessa forma, a mistura FT+FG apresentou menor inchamento dos grânulos de amido. De acordo com Pomeranz (1991), o amido e as proteínas interagem devido à atração entre suas cargas opostas e formam complexos de inclusão durante a gelatinização, restringindo o inchamento dos grânulos de amido.

Durante o aquecimento das suspensões, a temperatura de empastamento apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) quando foram comparadas a FT e as misturas. As misturas FT+O e FT+FG-P não mostraram diferença estatística ($p > 0,05$) entre si e apresentaram os menores valores ($83,20 \pm 0,17$ e $83,48 \pm 0,12$ °C, respectivamente). Esta redução na temperatura de empastamento se deve provavelmente à temperatura de geleificação das proteínas do ovo em pó serem menores, devido a desnaturação ocorrida durante o processo de secagem (AYADI et al., 2008), e os complexos eletrostáticos terem sido adicionados geleificados, após acidificação no pH 3,7 e tratamento térmico a 98 °C. Enquanto que a mistura FT+FG apresentou aumento na temperatura de empastamento (85,10 °C), considerando que a elevação da viscosidade associada à essa temperatura é relativa ao inchamento dos grânulos de amido combinado com a desnaturação das proteínas. A temperatura de desnaturação da farinha de girassol, que é elevada (aproximadamente 90 °C), e também a presença e competição pela água de outros componentes não proteicos da farinha de girassol podem ter contribuído para esse aumento na temperatura de empastamento.

Após o aquecimento, a temperatura foi mantida à 95 °C por 5 minutos, sendo possível avaliar a resistência de cada suspensão ao aquecimento e cisalhamento mecânico, e relacionado com a ruptura dos grânulos de amido, liberação da amilose e amilopectina e redução na viscosidade. Esse comportamento pode ser avaliado pela queda de viscosidade (HEDAYATI; NIAKOUSARI, 2018; RAGAE; ABDEL-

AAL, 2006). A mistura FT+FG-P mostrou menor resistência à essas condições, apresentando maior valor de queda de viscosidade (1326 ± 6 cP). Esse comportamento ocorreu provavelmente devido a ação do aquecimento, cisalhamento e, adicionalmente, ao pH ácido dos complexos eletrostáticos, promovendo maior ruptura dos grânulos de amido.

As misturas contendo FT+FG e FT+FG-P mostraram valores estatisticamente ($p < 0,05$) menores de viscosidade final que a mistura FT+O (2063 ± 45 , 2172 ± 23 e 2484 ± 3 cP, respectivamente), indicando a formação de géis mais fracos e menos susceptíveis à retrogradação, ou seja, menor susceptibilidade de modificação da textura ao longo do tempo com a adição dos derivados do girassol.

Entretanto, segundo Bucselá et al. (2015), deve-se considerar que na análise de RVA a razão entre o teor de sólidos e a água é bem maior que na formulação do bolo, podendo modificar a liberação dos componentes do amido para as possíveis alterações físico-químicas em maior proporção. Além disso, a interação com os demais ingredientes da formulação que atuam prevenindo a retrogradação.

3.2 Caracterização da massa de bolo

A avaliação da densidade específica e das propriedades de viscosidade da massa de bolo pode fornecer um indicativo de características desejáveis no produto final, como um bom volume e textura macia. Os efeitos da substituição do ovo nas massas de bolo são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Densidade específica e propriedades de viscosidade das massas de bolo formuladas com ovo e seus substitutos

Parâmetros	Formulações		
	O	FG	FG-P
Densidade específica (g/cm ³)	0,944 ± 0,025 ^a	0,886 ± 0,019 ^b	0,944 ± 0,004 ^a
Viscosidade inicial (cP)	2447 ± 149 ^c	4960 ± 102 ^b	6970 ± 525 ^a
Temperatura de empastamento (°C)	84,64 ± 0,01 ^a	84,70 ± 0,06 ^a	84,65 ± 0,01 ^a
Pico de viscosidade (cP)	44296 ± 1046 ^b	53797 ± 3695 ^a	33404 ± 1565 ^c

O: formulação com ovo; FG: formulação com farinha de girassol; FG-P: formulação com complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina.

Médias e desvios, na mesma linha, seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente ($p > 0,05$).

A densidade específica está relacionada com a incorporação de bolhas de ar na massa durante a etapa de batimento, dessa forma, menores valores são desejáveis para essa medida, os quais indicam maior aeração da massa e melhor estrutura do bolo. A substituição do ovo por farinha de girassol resultou na diminuição da densidade específica da massa de bolo ($0,944 \pm 0,025$ para $0,886 \pm 0,019$ g/cm³, respectivamente), sugerindo melhor aeração na formulação FG durante o batimento. As formulações O e FG-P não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) nessa análise (Tabela 2). Lin, Humbert e Sosulski (1974) avaliaram excelente capacidade de aeração da farinha de girassol em sistema aquoso e valor de pH básico, comparável ao ovo, e sugeriram que outros constituintes na farinha além das proteínas podem melhorar a formação da espuma.

A incorporação de farinha de girassol, formulação FG, contribuiu para o aumento da viscosidade inicial da massa (4960 ± 102 cP) comparada à formulação O (2447 ± 149 cP), devido à sua composição com proteínas, polissacarídeos e fibras. O aumento na viscosidade inicial foi mais significativo para a formulação FG-P (6970 ± 525 cP), com a incorporação dos complexos contendo pectina, e esse fato, provavelmente, favoreceu a redução da aeração da massa durante o batimento, quando comparada à formulação FG. Os polissacarídeos, como a pectina, apresentam diversas funcionalidades, como gelificantes e estabilizantes, e

são frequentemente aplicados pela capacidade de ligação com a água e mudança nas propriedades de outros ingredientes (LI; NIE, 2016). A viscosidade da massa é importante para a retenção e estabilidade das bolhas de ar, no entanto, quando muito elevada, como na formulação FG-P, prejudica o batimento e a incorporação de ar, implicando em maior densidade específica da massa. Além disso, essa condição interfere na expansão das bolhas de ar no forneamento, resultando em baixo volume específico do bolo (LIN et al., 2017; SAHAGÚN et al., 2018; WILDERJANS et al., 2008).

A ocorrência da gelatinização do amido durante o forneamento é um importante parâmetro na qualidade de bolos, pois este fenômeno é responsável por sua estrutura porosa (SAKIYAN et al., 2011), e deve acontecer no momento, taxa e extensão corretos para obtenção de textura adequada (HOWARD; HUGHES; STROBEL, 1968 citado por GÓMEZ et al., 2010). Segundo Gaonkar e Mcpherson, 2006 citado por Bedoya-Perales e Steel (2014), quanto maior a temperatura de gelatinização, maior será o volume e maciez dos bolos, ao permitir um maior tempo para que as modificações ocorram na estrutura do produto. Entre as três formulações estudadas, O, FG e FG-P, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na temperatura de empastamento (Tabela 3).

Durante o forneamento, o aumento na viscosidade é atribuído à combinação da gelatinização do amido e a desnaturação e coagulação das proteínas do ovo (WILDERJANS et al., 2010; WILDERJANS et al., 2013). O pico de viscosidade variou de 33404 ± 1565 para 53797 ± 3695 cP nas formulações FG-P e FG, respectivamente, enquanto a formulação O apresentou valores intermediários (44296 ± 1046 cP), sendo todos com diferença significativa entre si ($p < 0,05$). Esses resultados mostraram que a formulação FG-P apresentou menor viscosidade de pico e inchamento dos grânulos de amido em comparação às formulações O e FG. A redução nesse parâmetro pode ser devido às interações com os outros ingredientes, considerando que a massa de bolo é uma mistura complexa e, possivelmente, à menor disponibilidade de água para a hidratação dos grânulos de amido, o que dificulta o inchamento e esse fato pode ser relacionado com a elevada viscosidade inicial da massa.

A microscopia óptica das massas de bolo (Figura 3) indicou bolhas de ar de variados tamanhos em todas as formulações. Entretanto, houve maior quantidade

aparente de bolhas de tamanho pequeno nas formulações contendo farinha de girassol (FG e FG-P). Essa aparência pode ser correlacionada com os resultados obtidos na análise de densidade específica (Tabela 3), com menor valor para a formulação FG e correspondente à melhor aeração da massa.

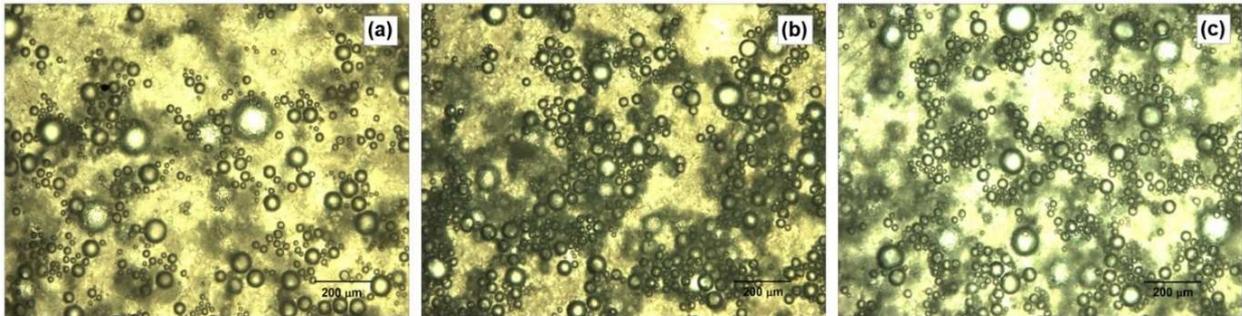


Figura 3. Microscopia óptica da massa de bolo das formulações com (a) ovo – O, (b) farinha de girassol – FG e (c) complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina – FG-P, no aumento de 10x.

3.3 Caracterização dos bolos

A Tabela 4 mostra os resultados das análises (volume específico, umidade, atividade de água, cor e textura) feitas um dia após o processamento dos bolos.

Tabela 4. Efeito do ovo e seus substitutos no volume específico, umidade, atividade de água, cor (L^* , a^* , b^*) e firmeza dos bolos

Medidas	Formulações		
	O	FG	FG-P
Volume específico (cm³/g)	2,24 ± 0,11 ^a	1,40 ± 0,19 ^b	1,55 ± 0,17 ^b
Umidade (%)	27,51 ± 0,74 ^a	29,20 ± 0,21 ^a	24,26 ± 1,24 ^b
Atividade de água (a_a)	0,891 ± 0,006 ^a	0,886 ± 0,002 ^a	0,851 ± 0,009 ^b
L*	73,75 ± 0,58 ^a	55,70 ± 1,40 ^c	70,18 ± 0,91 ^b
a*	2,07 ± 0,20 ^a	1,54 ± 0,55 ^a	1,85 ± 0,03 ^a
b*	26,76 ± 0,51 ^a	16,40 ± 0,87 ^b	17,48 ± 0,36 ^b
Firmeza (N)	4,62 ± 0,15 ^b	5,52 ± 0,42 ^b	9,32 ± 0,91 ^a

O: formulação com ovo; FG: formulação com farinha de girassol; FG-P: formulação com complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina.

Médias e desvios, na mesma linha, seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente ($p > 0,05$).

Os bolos formulados com ovo (O) apresentaram o maior volume específico ($2,24 \pm 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$), enquanto que os bolos formulados com farinha de girassol (FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) mostraram resultados estatisticamente ($p < 0,05$) menores ($1,40 \pm 0,19$ e $1,55 \pm 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente). O reduzido volume dos bolos das formulações com farinha de girassol (FG e FG-P), em comparação aos bolos da formulação com ovo, pode estar relacionado com a alta viscosidade inicial da massa de bolo (Tabela 3), dificultando a expansão das bolhas de ar durante o primeiro estágio do forneamento (SAHAGÚN et al., 2018).

Durante o processo de forneamento, as proteínas devem ser capazes de prevenir instabilidades envolvendo as bolhas de ar (coalescência e desproporção) e o seu escape da massa de bolo (BENNION; BAMFORD, 1997; PARASKEVOPOULOU et al., 2015). Adicionalmente, Sosulski (1979) verificou que a farinha de girassol apresenta baixa capacidade para formar um gel firme. As propriedades de coagulação e agregação das proteínas são necessárias durante a etapa de forneamento, junto com a gelatinização do amido e o desenvolvimento do

glúten. Esses eventos são responsáveis pela estrutura final do bolo (KIOSSEOGLOU; PARASKEVOPOULOU, 2006; WILDERJANS et al., 2013). A formulação FG provavelmente apresentou instabilidades no filme das bolhas de ar produzidas no batimento da massa e um gel de proteínas mais fraco, conforme verificado na análise dos géis do RVA (Figura 2, Tabela 2), enquanto a massa da formulação FG-P mostrou menor pico de viscosidade, como discutido previamente, e esses fatores também podem ter contribuído para a redução do volume específico dos bolos dessas formulações. A Figura 4 mostra as diferenças na estrutura dos bolos das formulações O, FG e FG-P, no dia seguinte ao processamento.



Figura 4. Imagens da estrutura dos bolos das formulações com ovo (O), à esquerda, com farinha de girassol (FG), imagem central, e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P), à direita.

No bolo da formulação FG foi observada crosta mais grossa e colapso da estrutura. Arozarena et al. (2001) e Paraskevopolou et al. (2015) também relataram colapso na estrutura dos bolos. Os autores utilizaram proteínas de tremçoço branco e proteínas de soro de leite, respectivamente, como substituto do ovo. Comparativamente, os complexos eletrostáticos na formulação FG-P produziram uma crosta fina e, possivelmente, melhoraram a coagulação das proteínas (Figura 4).

Os bolos das formulações O e FG apresentaram maior umidade ($27,51 \pm 0,74$ e $29,20 \pm 0,21\%$, respectivamente) bem como atividade de água ($0,891 \pm 0,006$ e $0,886 \pm 0,002$, respectivamente), enquanto os bolos da formulação FG-P mostraram valores menores (Tabela 4). O amido contribui na retenção da umidade (BENNION; BAMFORD, 1997) e, provavelmente, a diferença no inchamento dos grânulos de amido durante o forneamento, observados na análise do RVA (Tabela 3), interferiu na umidade.

Em relação aos parâmetros de cor, o miolo do bolo com ovo (O) apresentou a maior luminosidade ($L^* = 73,75 \pm 0,58$) e tonalidade amarela ($b^* = 26,76 \pm 0,51$). Os tons amarelos são característicos do ovo, quando contém a gema. Os bolos das formulações FG e FG-P foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) somente no parâmetro L^* , onde o miolo dos bolos da formulação FG foi mais escuro ($L^* = 55,70 \pm 1,40$) do que os da formulação FG-P ($L^* = 70,18 \pm 0,91$). Essa diferença na luminosidade no miolo dos bolos foi devido à formulação FG ter sido preparada com a farinha de girassol no seu pH natural (6,2-6,5), mostrando uma cor levemente verde ou marrom em função da presença do ácido clorogênico. Principalmente em condições de pH alcalino, esse composto fenólico sofre auto-oxidação, podendo polimerizar com frações de proteínas, e originando coloração verde (PICKARD; JONES; TYLER, 1998 citado por GROMPONE, 2005; WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016). Na formulação FG-P foram aplicados os complexos eletrostáticos, os quais foram produzidos pela redução do pH para o valor de 3,7 com GDL e, por isso, fixaram a coloração mais clara. O parâmetro a^* (valores positivos = cor vermelha) não apresentou diferença significativa entre todas as amostras de bolo. As diferenças na cor dos miolos dos bolos podem ser observadas na Figura 5.

Relativo à análise de textura (Tabela 4), os bolos das formulações O e FG não mostraram diferença significativa ($p > 0,05$) na firmeza ($4,62 \pm 0,15$ e $5,52 \pm 0,42$ N, respectivamente), enquanto que a formulação FG-P apresentou o maior valor, $9,32 \pm 0,91$ N. A maior maciez pode estar relacionada com a maior umidade e inchamento adequado dos grânulos de amido nos bolos com ovo e farinha de girassol.

A estrutura do miolo dos bolos também foi avaliada por imagens e parâmetros calculados a partir das mesmas (Tabela 5 e Figura 5).

Tabela 5. Parâmetros calculados a partir da análise de imagens do miolo dos bolos das diferentes formulações

Formulação	Número total de poros	Área total das células (mm ²)	Área média das células (mm ²)	Poros/cm ²
O	1123 ± 91 ^a	69,296 ± 6,042 ^a	0,062 ± 0,003 ^a	51,75 ± 4,20 ^a
FG	859 ± 32 ^b	46,526 ± 2,497 ^c	0,054 ± 0,001 ^b	39,58 ± 1,46 ^b
FG-P	1083 ± 93 ^a	54,830 ± 5,155 ^b	0,050 ± 0,001 ^c	49,89 ± 4,29 ^a

O: formulação com ovo; FG: formulação com farinha de girassol; FG-P: formulação com complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina.

Médias e desvios, na mesma coluna, seguidas por letras diferentes diferem significativamente ($p < 0,05$).

O número total de poros (na mesma área, 32,43 x 22,30 mm) no miolo dos bolos das formulações O e FG-P foram estatisticamente iguais (1123 ± 91 e 1083 ± 93, respectivamente), entretanto, a área média dos poros formados foi menor na formulação FG-P (0,050 ± 0,001 mm²), resultando também em menor área total de poros (54,830 ± 5,155 mm²). A formulação FG produziu bolos com menor número de poros (859 ± 32) e menor quantidade de poros por área total (39,58 ± 1,46 poros/cm²), embora tenha apresentado valor intermediário para área média dos poros (0,054 ± 0,001 mm²).

Paraskevopoulou et al. (2015) observaram que a aplicação da proteína isolada de soro de leite resultou em alterações no miolo do bolo, produzindo um reduzido número de poros e menor área coberta por poros na completa substituição do ovo. Neste estudo, os efeitos no miolo do bolo foram associados à baixa capacidade de retenção do ar. O menor número de poros na formulação FG pode estar relacionado com as instabilidades no filme de proteínas ou na estruturação mais frágil do bolo, com perda das bolhas de ar, como relatado no estudo de Paraskevopoulou et al. (2015). E no caso da formulação FG-P, o reduzido tamanho dos poros pode ser justificado pelo menor inchamento dos grânulos de amido, o qual promove o encolhimento das células de ar durante o resfriamento dos bolos (KEPPLER et al., 2018).

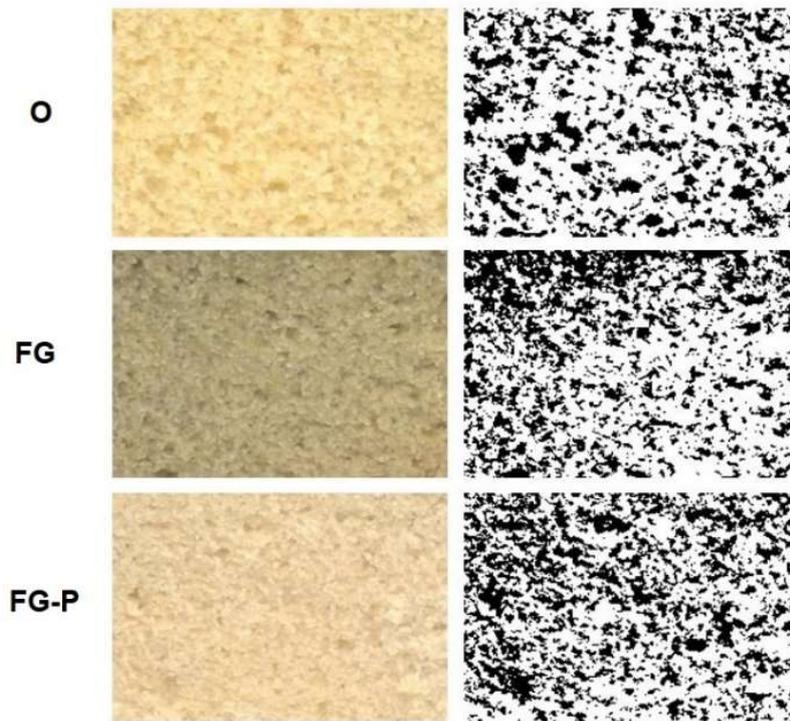


Figura 5. Imagens coloridas (à esquerda) e binárias (à direita) da região central das fatias de bolo de cada formulação (O, FG e FG-P) utilizadas para a avaliação do miolo dos bolos.

3.4 Avaliação dos bolos durante a estocagem

Os bolos foram analisados quanto à umidade, atividade de água, cor (L^* , a^* , b^*) e textura durante a estocagem (Figura 6).

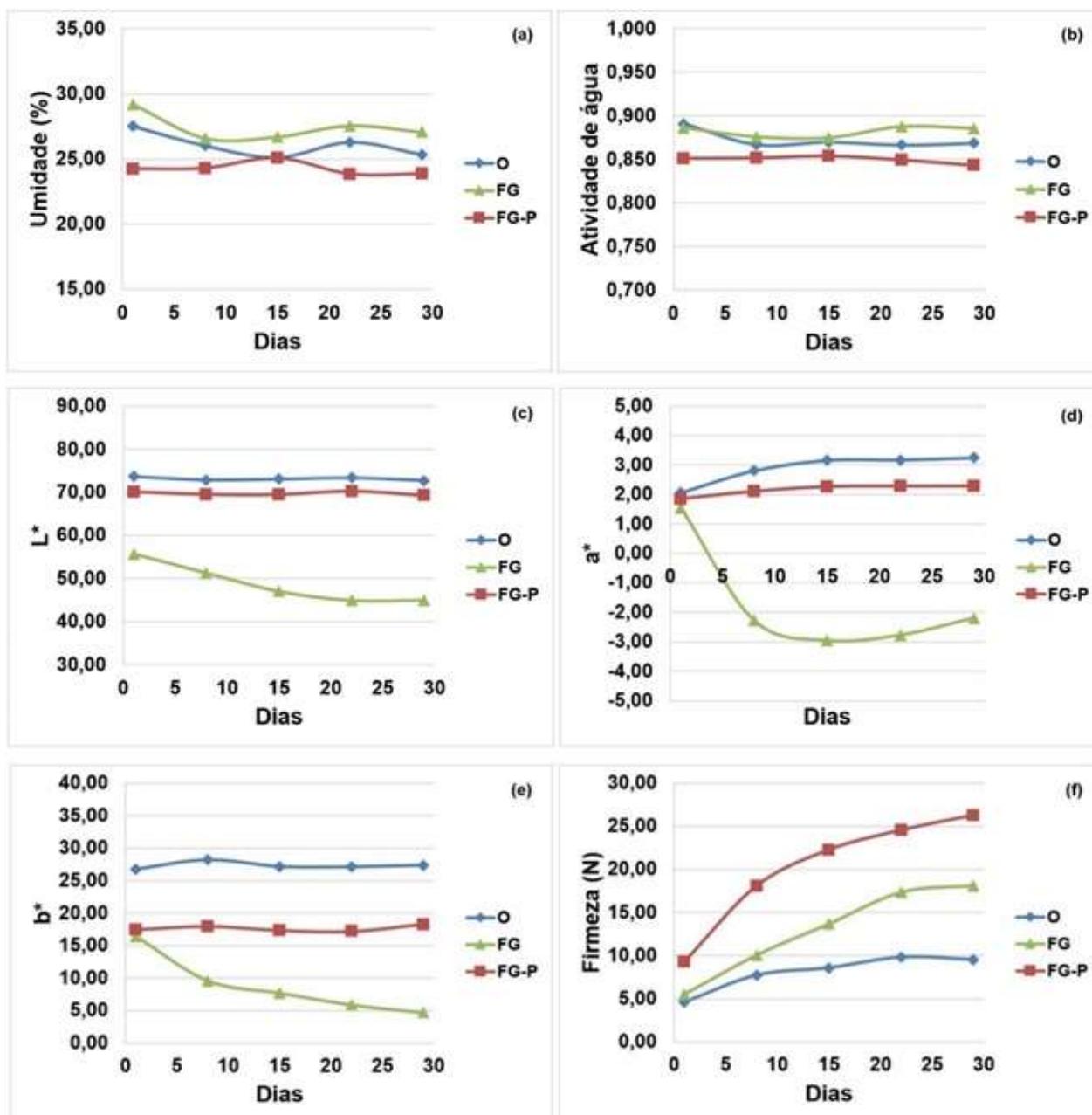


Figura 6. Resultados das análises de (a) umidade, (b) atividade de água, parâmetros de cor (c) L*, (d) a*, (e) b* e (f) textura dos bolos durante o armazenamento.

Os resultados de umidade indicaram tendência de redução nos bolos de formulação O e FG, aproximadamente 2%, e os da formulação FG-P mostraram pequenas mudanças nos valores durante o período de armazenamento (Figura 6a). A utilização da embalagem de BOPP/BOPP metalizada, com barreira ao vapor de água, ajudou a minimizar a perda de umidade durante a estocagem dos bolos e,

adicionalmente, a umidade relativa (UR) da câmara de estocagem foi controlada. A atividade de água dos bolos das três formulações estudadas apresentou poucas variações, mantendo-se na faixa adequada para o produto.

Em relação à cor, o parâmetro L^* (Figura 6c) permaneceu estável nas amostras das formulações O e FG-P, entretanto, as amostras da formulação FG mostraram redução nos valores ($55,70 \pm 1,40$, no primeiro dia, para $45,01 \pm 0,67$, no último dia de avaliação), indicando escurecimento do miolo dos bolos. No parâmetro a^* , as amostras das formulações com ovo (O) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) apresentaram aumento nos tons vermelhos (valores positivos), enquanto que os bolos da formulação FG mostraram valores negativos, correspondentes à cor verde (Figura 6d). E o parâmetro b^* , que representa a variação de azul (-b) para amarelo (+b), foi estável nos bolos das formulações O e FG-P (Figura 6e), no qual a formulação com ovo apresentou maiores valores, e a formulação FG mostrou redução nesse parâmetro ao longo da estocagem, de $16,40 \pm 0,87$ para $4,68 \pm 0,53$.

As alterações de cor no bolo da formulação FG eram esperadas, devido à presença do ácido clorogênico e testes prévios realizados com as formulações. A aplicação da farinha de girassol no seu pH natural (6,2-6,5) e em um produto com outros ingredientes de pH alcalino promoveu a oxidação do ácido clorogênico e o gradativo esverdeamento das amostras, considerando que a presença de oxigênio e do tempo de armazenamento intensificam a reação (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016). No caso da formulação FG-P, o pH da mistura de farinha de girassol e pectina foi reduzido para a formação dos complexos eletrostáticos e mesmo após a mistura com os outros ingredientes e os dias de armazenamento, não ocorreu escurecimento do miolo dos bolos (Figura 7).



Figura 7. Imagens da estrutura dos bolos das formulações com ovo (O), à esquerda, com farinha de girassol (FG), imagem central, e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P), à direita.

Na análise de textura (Figura 6f), houve aumento da firmeza durante o armazenamento para todas as amostras de bolo. Esse fato normalmente se correlaciona com o processo de envelhecimento no qual ocorre a perda de umidade durante a estocagem e ao fenômeno da retrogradação do amido em produtos de panificação. Os bolos das formulações com farinha de girassol (FG e FG-P) tiveram maior aumento em comparação aos formulados com ovo (O).

4. CONCLUSÕES

A substituição do ovo por farinha de girassol (FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) produziu efeitos nas massas de bolo e, conseqüentemente, nos produtos assados. A aplicação da farinha de girassol e dos complexos eletrostáticos aumentaram a viscosidade inicial das massas, e a formulação FG-P apresentou menor perfil de viscosidade da massa nas avaliações do RVA. Essas características da massa de bolo refletiram no volume específico, que foi menor nos bolos das formulações FG e FG-P, e os bolos da formulação FG apresentaram tendência ao colapso da estrutura, com perdas das bolhas de ar. Os bolos formulados com FG mostraram alteração de cor, enquanto os bolos da formulação FG-P caracterizaram-se por maior firmeza, além de poros de menor tamanho nos miolos.

No armazenamento, os bolos das formulações FG e FG-P foram mais susceptíveis à retrogradação do amido, e as amostras da formulação FG apresentaram esverdeamento e escurecimento dos miolos, enquanto a formulação

FG-P não mostrou esse efeito na cor. A farinha de girassol mostrou alterações nas características tecnológicas dos bolos, enquanto na composição de complexos eletrostáticos com pectina, apresentou potencial para a substituição do ovo, entretanto, são necessários estudos adicionais para produzir bolos com maior volume e maciez.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA/ ITAL) pela doação do material de embalagem e pelo empréstimo da câmara de armazenamento; ao Instituto Fraunhofer (IVV-Alemanha) pela doação da farinha de girassol; e ao CNPq pelo financiamento do projeto (processo nº 402022/2014-9) e concessão de bolsa de mestrado (processo nº 130428/2016-7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ARAZARENA, I.; BERTHOLO, H.; EMPIS, J.; BUNGER, A.; SOUSA, I. de. Study of the total replacement of egg by white lupine protein, emulsifiers and xanthan gum in yellow cakes. **Eur Food Res Technol**, v. 213, p. 312-316, 2001.

ASHWINI, A.; JYOTSNA, R.; INDRANI, D. Effect of hydrocolloids and emulsifiers on the rheological, microstructural and quality characteristics of eggless cake. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 700-707, 2009.

AYADI, M. A.; KHEMAKHEM, M.; BELGITH, H.; ATTIA, H. Effect of moderate spray drying conditions on functionality of dried egg white and whole egg. **Journal of Food Science**, v. 73, n.6, p.281-287, 2008.

BEDOYA-PERALES, N. S.; STEEL, C. J. Effect of the concentrations of maltogenic α -amylase and fat on the technological and sensory quality of cakes. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 760-766, 2014.

BENNION, E. B.; BAMFORD, G. S. T. **The technology of cake making** – 6th ed.; Black Academic & Professional, London, 421 p., 1997.

BUCSELLA, B.; TAKÁCS, A.; VIZER, V.; SCHWENDENER, U.; TOMOSKOZI, S. Comparison of the effects of different heat treatment processes on rheological properties of cake and bread wheat flours. **Food Chemistry**, v. 190, p. 990-996, 2016.

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

CAUVAIN, S. P. Cakes/Nature of cakes. In: **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)**, p. 751-756, 2003.

DICKINSON, E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. **Soft Matter**, v. 4, p. 932-942, 2008.

GÓMEZ, M.; MANCHÓN, L.; OLLETE, B.; RUIZ, E.; CABALLERO, P. A. Adequacy of wholegrain non-wheat flours for layer cake elaboration. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 507–513, 2010.

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** – 6th ed.; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, v. 2, p. 655-730, 2005.

HEDAYATI, S.; NIAKOUSARI, M. Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 1-5, 2018.

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, Boca Raton, p. 31-47, 2008.

KEPPLER, S.; BAKALIS, S.; LEADLEY, C. E.; SAHI, S. S.; FRYER, P. J. Evaluation of dry heat treatment of soft wheat flour for the production of high ratio cakes. **Food Research International**, v. 107, p. 360-370, 2018.

KIOSSEOGLOU, V.; PARASKEVOPOULOU, A. Eggs. In: HUI, Y. H. **Bakery Products: Science and Technology** – 1st ed.; Blackwell Publishing, Iowa, p. 161-172, 2006.

LI, J-M; NIE, S-P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 46-61, 2016.

LIN, M. J. Y.; HUMBERT, E. S.; SOSULSKI, F. W. Certain functional properties of sunflower meal products. **Journal of Food Science**, v. 39, p. 368-370, 1974.

LIN, M., TAY, S. H., YANG, H., YANG, B., LI, H. Development of eggless cakes suitable for lacto-vegetarians using isolated pea proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 440-449, 2017.

MONTENEGRO, F. M. **Avaliação do desempenho tecnológico de misturas de farinhas de triticale e trigo em produtos de panificação**. 2011. 111 p. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

PARASKEVOPOULOU, A., DONSOUZI, S., NIKIFORIDIS, C. V., KIOSSEOGLOU, V. Quality characteristics of egg-reduced Pound cakes following WPI and emulsifier incorporation. **Food Research International**, v. 69, p. 72-79, 2015.

PATINO, J. M. R.; PILOSOF, A. M. R. Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1925-1937, 2011.

POMERANZ, Y. **Functional properties of food components**, 2nd ed., p. 27-28, Academic Press, New York, 1991.

RAGAE, 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.

RAHMATI, N. F., TEHRANI, M. M. Replacement of egg in cake: effect of soy milk on quality and sensory characteristics. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 574-582, 2015.

ROCHERS, J. L. D.; SEITZ, K. D.; WALKER, C. E.; WRIGLEY, C. Cakes, chemistry of manufacture. In: **Encyclopedia of Grain Science**, p. 129-133, 2004.

SAHAGÚN, M.; BRAVO-NÚÑEZ, A.; BÁSCONES, G.; GÓMEZ, M. Influence of protein source on the characteristics of gluten-free layer cakes. **LWT – Food Science and Technology**, v. 94, p. 50-56, 2018.

SAKIYAN, O.; SUMNU, G.; SAHIN, S.; MEDA, V.; KOKSEL, H.; CHANG, P. A study on degree of starch gelatinization in cakes baked in three different ovens. **Food Bioprocess Technol**, v. 4, p. 1237-1244, 2011.

SÁNCHEZ-PARDO, M. E., ORTIZ-MORENO, A.; MORA-ESCOBEDO, R.; CHANONAPÉREZ, J. J., NECOECHEA-MONDRAGÓN, H. Comparison of crumb microstructure from pound cakes baked in a microwave or conventional oven. **LWT – Food Science and Technology**, v.41, p. 620-627, 2008.

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.

SOSULSKI, F. Food Uses of Sunflower Proteins. **J. Am. Oil Chemists' Soc**, v. 56, p. 438-442, 1979.

WILDERJANS, E.; PAREYT, B.; GOESAERT, H.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. The role of gluten in a pound cake system: a model approach based on gluten-starch blends. **Food Chemistry**, v. 110, p. 909-915, 2008.

WILDERJANS, E.; LUYTS, A.; GOESAERT, H.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. A model approach to starch and protein functionality in a pound cake system. **Food Chemistry**, v. 120, p. 44-51, 2010.

WILDERJANS, E.; LUYTS, A.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. Ingredient functionality in batter type cake making. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, p. 6-15, 2013.

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. 1-15, 2016.

CONCLUSÕES GERAIS

Na primeira parte do estudo, em sistema aquoso, as interações eletrostáticas entre a farinha de girassol (FG) e a pectina (P) puderam ser observadas na análise do potencial zeta e na opacidade das dispersões preparadas no pH 3,7, que sugeriu aumento de tamanho das partículas com a adição de pectina à temperatura ambiente ou 98 °C. O aquecimento na proporção FG:P 1:0 conduziu à formação de microgéis de farinha de girassol. Com a adição de pectina, a reologia mostrou, em geral, comportamento pseudoplástico e viscoelástico com $G' > G''$ das dispersões.

A aplicação das dispersões de microgéis de farinha de girassol ou complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) no preparo de espumas resultou em elevada capacidade de aeração em todas as amostras. As espumas das dispersões na proporção FG:P 25:1 à temperatura ambiente e FG:P 1:0 98 °C aumentaram a estabilidade em relação à desproporção, enquanto as outras dispersões reduziram a drenagem e ocorrência da coalescência. As emulsões preparadas a partir das dispersões com pectina à temperatura ambiente formaram gotículas de óleo de menor tamanho e apresentaram maior estabilidade em relação a cremeação, sendo que a adição de pectina contribuiu para reduzir a floculação. O aquecimento a 98 °C das dispersões FG:P produziu emulsões com maior instabilidade à cremeação.

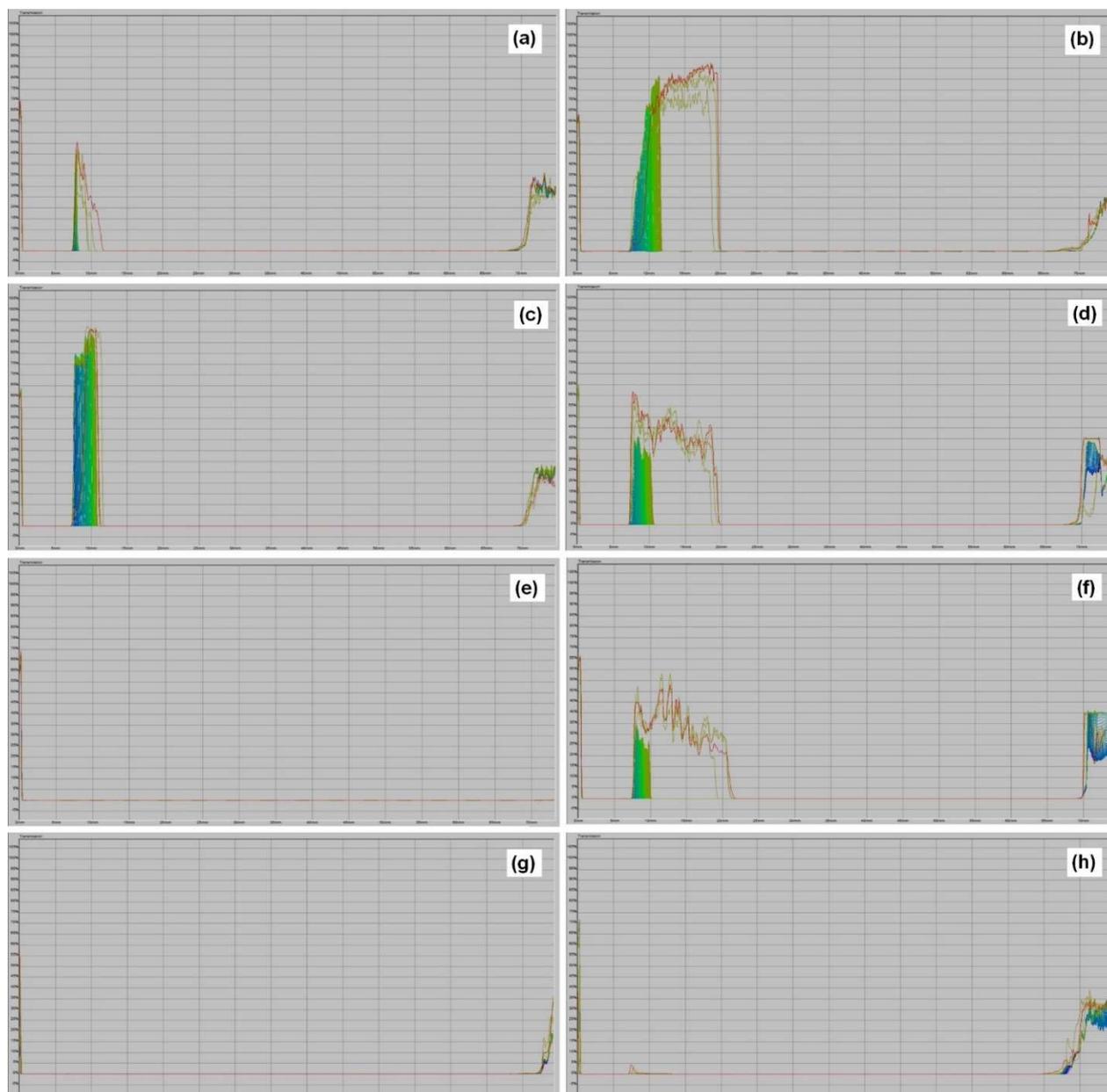
Na segunda parte do trabalho, a substituição do ovo por farinha de girassol (FG) e complexos eletrostáticos de farinha de girassol-pectina (FG-P) em bolos, resultou em alterações na massa e no produto forneado. As misturas de farinha de trigo com FG ou FG-P obtidas na análise do RVA, mostraram-se mais fracas. A formulação com FG apresentou a melhor aeração da massa de bolo durante o batimento, indicado pela menor densidade específica. A substituição por FG ou FG-P aumentou a viscosidade inicial da massa de bolo em comparação ao ovo, e a formulação FG-P mostrou menor pico de viscosidade na análise por RVA.

Esses comportamentos na massa resultaram em menor volume específico nos bolos, colapso da estrutura dos bolos da formulação FG e maior firmeza e poros de menor tamanho no miolo dos bolos da formulação FG-P. Os bolos da formulação FG apresentaram esverdeamento e escurecimento dos miolos, e os complexos com pectina mantiveram a coloração clara no produto. A aplicação da farinha de

girassol apresentou diversos problemas tecnológicos nos bolos, enquanto os complexos eletrostáticos com pectina melhoraram a formação da estrutura e a cor, entretanto, são necessários ajustes para aumentar o volume e a maciez dos bolos.

Portanto, a utilização da farinha de girassol na formação de microgéis e complexos eletrostáticos mostrou diferentes características de formação e estabilidade em espumas e emulsões, indicando que as melhores condições são dependentes do tipo de aplicação pretendida. A aplicação em bolos demonstrou a possibilidade de utilização dessas partículas e melhoria em produtos alimentícios. Assim, a farinha poderia ser aplicada com tratamentos como redução do pH e adição de pectina, sem a necessidade de obtenção de proteína concentrada ou isolada a partir da farinha de girassol.

ANEXO



Perfis de transmitância (%T) versus o comprimento do tubo de vidro (mm), do fundo (lado esquerdo) para o topo (lado direito), das diferentes emulsões preparadas com as dispersões de proporções FG:P (a) 1:0 à T_{ambiente} , (b) 1:0 a 98 °C, (c) 25:1 à T_{ambiente} , (d) 25:1 a 98 °C, (e) 15:1 à T_{ambiente} , (f) 15:1 a 98 °C, (g) 5:1 à T_{ambiente} e (h) 5:1 a 98 °C, e pH 3,7.