

A INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NO TEOR DE AMIDO, COR E APARÊNCIA MICROSCÓPICA DE PINHÃO NATIVO (*Araucaria angustifolia*) E PINHÃO PROVENIENTE DE POLINIZAÇÃO CONTROLADA

THE INFLUENCE OF THERMIC TREATMENT IN STARCH CONTENT, COLORIMETRY AND MICROSCOPY OF NATIVE PINE NUT (*Araucaria angustifolia*) AND PINE NUT FROM THE CONTROLLED POLLINATION

Thaís Martins Marcheze Tavares Bastos Gama¹; Maria Lucia Masson²; Sonia Maria Chaves Haracemiv³; Flávio Zanette⁴; Katielle Rosalva Voncik Córdova⁵

¹Faculdade de Nutrição da Associação Educacional Luterana Bom Jesus/IELUSC – Joinville – thais.gama@ielusc.br

²Universidade Federal do Paraná/UFPR – Curitiba masson@ufpr.br

³Universidade Federal do Paraná/UFPR – Curitiba sharacemiv@ufpr.br

⁴Universidade Federal do Paraná/UFPR – Curitiba flazan@ufpr.br

⁵Universidade Estadual do Centro-Oeste/UNICENTRO – Guarapuava kvcordova@hotmail.com

Resumo

O pinhão, semente de cor amarelo-avermelhado, serve de alimento para os animais e para o homem, amadurecendo nos meses de abril a maio. Objetivou-se estabelecer as modificações que o processo de polinização manual (PP) pode acarretar nas características físicas e químicas do pinhão polinizado e compará-la à do nativo (PN). As amostras foram submetidas aos tratamentos: in natura, cocção por imersão em água quente a 100°C/30 min. e tostagem à 210°C/20 min. Cada amostra tratada foi analisada quanto às suas características físico-químicas de cinzas, fibra alimentar, amido total, cor, atividade de água e microscopia eletrônica de varredura. As fibras alimentares e o amido apresentaram teores variados em relação ao método de preparação empregado, sendo que o PP-Tostado e PP-Cru apresentaram maior teor de fibras em relação aos demais. A análise colorimétrica possibilitou averiguar e relacionar as características de cor com os tipos de tratamento aplicados e sua influência no escurecimento das amostras. As micrografias das amostras de amido mostram as diferenças entre os tipos de grânulos do PN e PP e antes e após os tratamentos térmicos. Desse modo observou-se dano mecânico nas amostras de amido aquecidas, com destruição de partículas.

Palavras-chave: pinhão, cocção, tostagem, análises.

1. Introdução

A *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze é uma árvore típica da Região Sul do Brasil, e sua polinização ocorre entre os meses de agosto e outubro. Suas sementes, os pinhões, são

colhidas a partir de abril (REITZ e KLEIN, 1979; HERTEL, 1980). Na Região Sul, o clima favoreceu a expansão da floresta de araucárias, porém, com a elevação das temperaturas no decorrer dos séculos, a araucária foi ficando restrita às regiões de maiores altitudes que apresentavam clima mais frio (KOCH e CÔRREA, 2002).

A semente da Araucaria, o pinhão, geralmente apresenta de 3 cm a 8cm de comprimento, por 1cm a 2,5 cm de largura e peso médio de 8,7 g. É rico em reservas energéticas, servindo para a alimentação humana, de animais domésticos (principalmente suínos) e da fauna silvestre (FORLIN et al., 2009).

O pinhão apresenta uma composição química variável. O pinhão é considerado uma fonte de amido, devido à presença de uma alta quantidade (~34%) deste componente. Também é característica da semente o baixo conteúdo de proteínas (~3%) e lipídios (1,3%). Esta composição é favorável para se obter um amido estável, branco e sem odor, muito útil para a indústria de alimentos (MUCCILLO, 2009; BICUDO, 2008).

A composição química da semente do pinhão é definida geneticamente, podendo, no entanto, ser parcialmente influenciada pelas condições ambientais que haviam sido apresentadas as plantas que lhes deram origem. Pesquisadores estudaram as alterações na composição química do pinhão submetidos a armazenamento refrigerado (5°C e 96%UR) e após 4 meses, encontraram um aumento do conteúdo de açúcares resultantes da degradação do amido (UFRGS, 2007).

De acordo com os registros históricos da sobrevivência da araucária nas eras pré-históricas e glaciais, pode-se constatar que a grande reserva de carboidratos presentes no pinhão não é apenas uma característica da espécie, mas o fator que justifica o aporte energético que fornece através da alimentação (KOCH e CÔRREA, 2002).

Os teores de proteínas, lipídios e carboidratos presentes no pinhão podem variar de acordo com o estágio de desenvolvimento destas sementes de *Araucaria angustifolia* (FERNANDEZ, 2003). Tais variações estão relacionadas com a desidratação nas etapas finais de maturação, que podem alterar o teor de proteínas em até 15% e também podem estar relacionados a outros fatores como a composição do solo e o clima (CAPELLA et al. 2009).

Conforme Franco (1998), o pinhão fornece 50 a 60% de energia na forma de açúcares. Os carboidratos produzem glicose como produto final de sua degradação. O amido é formado basicamente por dois polímeros, amilose e amilopectina.

Apesar de ser um alimento nutritivo apreciado pelo homem, o pinhão não tem sido amplamente utilizada na gastronomia brasileira como outras amêndoas, sendo consumido principalmente cozido ou assado. Philippi (2003) relatou que a falta de processos tecnológicos para uma eficiente conservação e industrialização, e baixo preço para o produtor são obstáculos para a comercialização deste tipo de sementes.

Torna-se importante destacar que alguns aspectos físico-químicos podem afetar a digestibilidade de alimentos ricos em amido e, de maneira geral, os principais fatores são: origem botânica, relação de proporção e disposição da amilose e amilopectina, forma física e o tipo de processamento a que é submetido o amido. Neste último se enquadra o tema deste estudo.

Freitas (2002) observou que a composição e propriedades do amido variam de acordo com o processo térmico ao qual são submetidos e a estocagem do produto. Estes processos também vão influenciar na digestão do amido. Ela é mais lenta que a da sacarose, fator que já indica que um alimento predominantemente amiláceo reduza a glicemia pós-prandial, tornando a absorção da glicose mais lenta e favorecendo indivíduos com determinadas patologias (Diabete Melitus). Este dado está associado ao fato de que alimentos ricos em amido são, geralmente, ricos em fibras alimentares também.

As alterações químicas e físicas na composição do pinhão submetidos a cocção e tostagem ainda não foram determinados, nem diferenças na composição de sementes de árvores de polinização natural e da polinização artificial de araucária. Assim, o objetivo deste trabalho é estabelecer as alterações que os processos de polinização artificial manual (*in situ*), denominado PP e os tratamentos térmicos aplicados tradicionalmente (cocção e tostagem) provocam nos teores de amido, fibra alimentar, cinzas, nas estruturas granulares e colorimetria desse pinhão em relação ao nativo, denominado PN.

2 Material e métodos

Material

Para a realização dos experimentos foram utilizados pinhões (*Araucaria angustifolia*) provenientes das regiões de Campo Alegre–SC e Curitiba-PR. A cidade serrana de Campo Alegre foi escolhida para realizar a coleta de amostra de Pinhão Nativo (PN). Da cidade de Curitiba foram obtidos pinhões provenientes de processos de propagação vegetativa (amostra polinizada *in situ* - PP) numa parceria firmada com o Setor de Ciências Agrárias da UFPR.

Métodos

Tratamentos

A) Armazenamento: as amostras de pinhão foram coletadas no mês de maio e mantidas na forma de pinha. Foram acondicionadas sob refrigeração a 7°C enquanto seguia-se o preparo das amostras.

B) Processos Térmicos: após o armazenamento as amostras foram divididas em 3 grupos:

Uma porção manteve-se *in natura*, outra foi submetida à cocção por imersão em água quente a 100°C por aproximadamente 30 minutos e uma terceira porção foi submetida à tostagem em forno à 210°C por aproximadamente 20 minutos, quando do início do rompimento parcial de sua casca.

C) Divisão dos Grupos e Tratamentos:

- Grupo Pinhão Nativo (PN)

Controle 01 – *in natura* (PN-Cru)

Tratamento 02 – cocção 100°C/30 min. (PN-C)

Tratamento 03 – tostagem 210°C/20 min. (PN-T)

- Grupo Pinhão Polinizado (PP)

Controle 01 – *in natura* (PP-Cru)

Tratamento 02 – cocção 100°C/30 min. (PP-C)

Tratamento 03 – tostagem 210°C/20 min. (PP-T)

Preparo das Amostras

A escolha das amostras realizou-se considerando a coloração da casca mais avermelhada e brilhante e o tamanho aproximadamente uniforme dos pinhões. As amostras cruas, cozidas e tostadas foram descascadas manualmente e trituradas em processador elétrico *Moulinex Ovatio 2* para se tornarem uma pasta (quando cozido) e dois tipos de farinhas (quando cru ou tostado). Após o preparo, foram acondicionadas em pacotes tipo *ziploc* fechados e identificadas segundo o tratamento aplicado. As amostras foram conservadas por congelamento rápido e as análises foram realizadas após descongelamento por refrigeração a 7° C

Análises realizadas

- Cinzas: carbonização em chama e calcinação em mufla marca Quimis à 550° C por cinco horas, conforme AOAC 900.02A (2000)

- Fibra Alimentar: por método enzimático conforme AOAC 992.16 (2000).

- Amido: por digestão ácida conforme metodologia do IAL (2008).

- Umidade: realizada em estufa marca Marconi MA 035 à temperatura de 105° C por doze horas ou até peso constante, conforme AOAC 925.10 (2000).

- Colorimetria: análise realizada em colorímetro portátil marca Hunterlab modelo MiniScan XE Plus – L*, a*, b* universal scale. Segundo metodologia utilizada por Córdova (2006) nas amostras descritas conforme a forma de preparo (item 2.2.2), onde L* indica os teores de luminosidade, a* indica o intervalo entre a coloração negativa verde e a positiva vermelho e b* o intervalo entre a coloração negativa azul e a positiva amarela.

- Atividade de água: (Acqua Lab series 3B V.3), segundo metodologia utilizada por Córdova

(2006), nas amostras descritas conforme a forma de preparo (item 2.2.2), onde verifica-se o teor de água livre nas amostras.

- Microscopia de varredura eletrônica (MEV): liofilização das amostras em liofilizador marca Edwards mod. *Freezing Dry Vacuum* a -50°C em câmara fria. Metalização em metalizador marca Balzers Union mod. *SCD 030* e leitura em Microscópio Eletrônico de Varredura marca *Jeol JSM 6360LV* capacidade 8000x.

Análise Estatística

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, considerando-se seis tratamentos PN1, PN2, PN3, PP1, PP2, PP3 com três repetições aplicadas ao Fatorial, cuja análise possibilita confrontar as diferenças estatísticas dos tratamentos cru, cozido e tostado somente dentro do PN e PP separadamente, como também entre ambos grupos simultaneamente.

Realizou-se a análise de variância (ANOVA), quando necessário. As variâncias dos tratamentos foram avaliadas quanto a sua homogeneidade conforme recomendado pelo teste de Bartlett. Quando os resultados revelaram haver diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos tratamentos, as variáveis foram comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância ou $p < 0,05$.

3 Resultados e discussão

Análises físico-químicas

A Tabela 1 apresenta as médias para os teores de cinzas (resíduo mineral fixo), umidade, fibra alimentar e teor de amido.

Tabela 1 – Teores de cinzas (resíduo mineral fixo), fibra alimentar e teor de amido dos pinhões cru, cozido e tostado dos grupos PN e PP

Amostras	Cinzas (%)	Umidade (%)	Fibra alimentar (%)	Teor de amido (%)
PN-Cru	3,15 ^{ab}	50,99 ^b	15,71 ^e	32,72 ^d
PN-C	2,245 ^d	45,74 ^d	17,34 ^d	33,80 ^c
PN-T	3,12 ^{abc}	53,72 ^a	15,09 ^e	32,17 ^e
PP-Cru	3,23 ^a	50,23 ^c	22,20 ^a	35,80 ^b
PP-C	2,955 ^c	50,58 ^{bc}	18,36 ^c	37,61 ^a
PP-T	3,045 ^{bc}	50,83 ^b	20,75 ^b	32,40 ^{d,e}

NOTA: Letras iguais na coluna não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância. Análises realizadas em triplicata.

Dentro dos valores obtidos para o PN e PP na análise de variância (ANOVA), há diferença estatística significante, sendo que a origem botânica (espécie) e o tipo de tratamento influenciaram significativamente ($p < 0,05$). Os menores teores de cinzas foram observados nas amostras cozidas.

Pode-se observar que os tratamentos PN-T e PP-T apresentam resultados de médias de cinzas semelhantes no teste de Tukey. As amostras cruas se assemelharam aos pinhões tostados. Isso pode ser atribuído ao tipo de tratamento que recebeu a amostra tostada, onde não há incorporação de água (como na cocção) e cujo valor na base seca é elevado, significando menor umidade. A interação entre os fatores A (Nativo x Fertilizado) e B (os três níveis de tratamento: cru *versus* cozido *versus* tostado) apresenta um $p=0,0001$ significativo.

Os níveis de umidade foram elevados (em torno de 50%), principalmente no pinhão cozido polinizado (PP-C) em relação ao nativo (PN-C). Capella et al. (2009) verificaram que farinhas obtidas com pinhões crus apresentavam maior umidade em relação aquelas elaboradas com pinhões cozidos. Isso pode estar relacionado ao fato de a água ser adsorvida na amostra cozida devido as ligações fortes das pontes de hidrogênio pelas cadeias α -D-glicose da amilose (hidrófilas) durante o período de cozimento e, assim, permanecerem estáveis

Para os teores de fibra alimentar, verificou-se que as amostras cruas e tostadas do grupo PN apresentaram resultados semelhantes. Os resultados da cocção do grupo PP foram diferenciados dos valores obtidos na amostra PP-Cru e PP-T, sendo que no PP-C, o teor de 18,36% de fibras alimentares sugere uma maior concentração de fibras insolúveis, explicado por Cordenunsi *et al.* (2004) em função da quantidade de fibras insolúveis e de amilose (cerca de 25%) que contribuem para a formação de amido resistente após o resfriamento das amostras submetidas à cocção. Segundo análises com a α -amilase em processos de digestão do amido realizadas por Spier (2005), observou-se que esta enzima vai perdendo sua atividade conforme o aumento da temperatura a 80° C. Logo, vários interferentes podem estar relacionados com esta diferença estatística no valor encontrado para fibra alimentar de PP-Cru e PP-T com PP-C, desde o aquecimento para o preparo das amostras, bem como a própria análise de fibra alimentar, onde também se utiliza calor, preconizada pela AOAC (2000).

Na análise de variância (ANOVA) para o teor de fibras, houve diferença estatística entre os tipos de tratamentos (cru x cozido x tostado), onde $p < 0,05$ no PN e no PP. Da mesma forma, a interação entre eles (PN x PP) é significativa (Tukey), o que faz com que sejam diferentes entre si ($p < 0,05$).

Observa-se que o teor de amido nas amostras cozidas foi elevado em relação aos demais tratamentos. É importante destacar que durante o processamento e armazenamento de produtos, ocorrem mudanças na estrutura do amido, que influenciam profundamente as suas propriedades físicas, fisiológicas e funcionais (COLONNA et al., 1992). Os teores de amido obtidos estão próximos aos encontrados por Thys et al. (2010), onde extraíram 33% de amido de pinhões.

A quantidade de água, o tempo e a temperatura do processamento e armazenamento são variáveis que influenciam no processo de cristalização e afetam diretamente os rendimentos de

amido e, conseqüentemente de amido resistente e fibras alimentares (ESCARPA et al., 1996).

Por este motivo, os processos de cocção e tostagem certamente influenciaram nos teores de amido, principalmente porque a análise enzimática foi utilizada para averiguar tais constituintes do pinhão. Ainda, vale ressaltar que, nestes casos, o aquecimento dos grânulos de amido (em meio aquoso especialmente) acarreta mudanças em sua estrutura pelo rompimento das pontes de hidrogênio que estabilizam a estrutura cristalina interna do grânulo. Se o aquecimento prossegue continuamente, a região cristalina se rompe e a água entra, fazendo o grânulo romper-se e a sua estrutura se desarranjar. Com esta gelatinização, o amido torna-se facilmente acessível à ação das enzimas digestivas. Quando a temperatura começa a diminuir (na refrigeração ou congelamento, principalmente) as cadeias de amido tendem a interagir fortemente entre si, expulsando a água (sinerése). Ocorre então a recristalização ou retrogradação do amido, onde as cadeias de amilose (mais rapidamente que as de amilopectina) se agregam formando zonas cristalinas estabilizadas, novamente, pela pontes de hidrogênio (GERMANI, 1999).

Verifica-se que nos resultados obtidos, há maior taxa de amido justamente no tratamento de cocção, tanto no PN quanto no PF. Outros fatores que vêm a contribuir para esta afirmação são as limitações que os polímeros de amilopectina retrogradada sofrem por apresentarem uma estrutura ramificada, as quais possuem ligações fracas. Já os de amilose retrogradada conseguem fazer um rearranjo e organizar novamente sua estrutura, oferecendo maior resistência à hidrólise (COLONNA et al., 1992).

Neste sentido, estes fatores remetem ao preparo das amostras antes da realização das análises, onde esta sequência de aquecimento – esfriamento – moagem, confirma as características sensoriais de gel e a sinerése, necessitando estudos mais específicos sobre o assunto em relação à matéria prima em questão. Por exemplo, estudos de Souza et al. (1996) verificaram que já é possível realizar experimentos com enzimas α -amilase mais termoestáveis, de origem bacteriana e não mais de origem microbiana ou proveniente de sementes de cereais, porém seu custo ainda é muito elevado para a indústria alimentícia por serem produzidas por processos de fermentação.

Sendo o pinhão uma semente, segundo Capella et al., (2009), as sementes são mais susceptíveis às mudanças físicas provocadas por gradientes de temperatura e umidade, durante o processo de obtenção de farinhas ocasionando expansão, contração e alterações na densidade e porosidade.

Segundo Camacho et al. (2004), altas temperaturas podem causar danos nos tecidos vegetais devido à desintegração das membranas celulares por alterações nos lipídios que as constituem e na desnaturação de suas proteínas, além da própria lixiviação de seus eletrólitos e açúcares e na produção de pigmentos carotenóides. A sensibilidade ao dano térmico depende da espécie botânica, genótipo, teor de água livre (Aa) e umidade relativa, tempo de exposição ao ambiente dentre outros.

Atividade de água

A atividade de água determina a disponibilidade de água (não-ligada) existente em um produto, permitindo a previsão da participação dessa água em reações químicas e enzimáticas ou de crescimento microbiano. Apenas o conhecimento da umidade de um alimento não especifica seu grau de estabilidade (HOFFMANN, 2001). Desse modo, em decorrência da alta umidade das amostras em estudo verificou-se a necessidade de determinar a atividade de água (Aa), essas análises foram realizadas em triplicata. A Tabela 2 apresenta os dados referentes as médias da Aa.

Tabela 2 – Atividade de água (Aa) dos pinhões cru, cozido e tostado dos grupos PN e PP

	Amostra	Temperatura (°C)	Aa
PN	Cru	20,6	0,978±0,001
	Cozido	20,3	0,995±0,001
	Tostado	20,5	0,989±0,002
PP	Cru	20,4	0,992±0,003
	Cozido	20,5	0,990±0,001
	Tostado	20,5	0,994±0,002

Gama e Masson (2005) observaram que sob condições de armazenamento a frio e congelamento de amostras de pinhão *in natura*, a Aa mantém-se elevada, tanto antes como após os procedimentos de conservação aplicados. Isto demonstra um intenso movimento das moléculas de água que podem interagir com o amido e provocar reações oxidantes no cozimento e na tostagem (reação de Maillard) sendo responsáveis por possíveis escurecimentos nas amostras. Além disso, Evangelista (2000) sugere cuidados no consumo de alimentos devido à associação do teor de água e riqueza de substratos orgânicos, com o surgimento de colônias de microorganismos patogênicos.

Colorimetria

Na Tabela 3 estão relacionadas as médias dos valores encontrados para a Luminosidade (L*), para a croma a* e para a croma b*.

Tabela 3 – Resultados obtidos da análise colorimétrica dos pinhões cru, cozido e tostado dos grupos PN e PP

Tratamentos	<i>In natura</i> (Cru)		Cocção (100°C)		Tostagem (210°C)	
	PN	PP	PN	PP	PN	PP
Colorimetria						
Luminosidade L*	73,06±0,91c	68,64±0,12e	71,58±0,17d	73,78±0,11bc	75,00±0,38ab	75,11±0,45a
Chroma a*	4,35±0,11b	5,73±0,02a	4,37±0,06b	0,54±0,01e	1,92±0,06c	1,02±0,05d
Chroma b*	15,82±0,32e	18,10±0,17b	19,47±0,15a	18,34±0,03b	16,44±0,12d	17,03±0,17c

* Valores relativos à média e desvio padrão (±) das amostras de pinhão nos três níveis de tratamento, analisados em triplicatas. ** Letras iguais na linha não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Os conceitos de cor, temperatura de cor e fontes-padrão de luz, podem indicar a percepção dos alimentos em relação aos parâmetros empregados no seu controle de qualidade. Torna-se

importante lembrar que L^* (luminosidade) vai da coloração branca (+) à preta (-), a^* vai do vermelho (+) ao verde (-) e b^* vai do amarelo (+) ao azul (-), sendo a^* e b^* responsáveis pela cromaticidade.

De acordo com os Princípios e Aplicações da Colorimetria em Alimentos (ITAL, 1981), a percepção da cor está relacionada a quatro principais fatores: distribuição espectral da energia da luz; condições sob as quais a cor está sendo vista; características espectrais do objeto em relação à absorção, reflexão e transmissão; e sensibilidade do leitor.

Conforme os resultados encontrados para L^* , observou-se que o PN-T e PP-T refletem mais luz por apresentar um valor mais positivo para o tom branco (75) do que os demais tratamentos, pois segundo o ITAL (1981) quanto mais escuro um objeto se apresentar, maior tendência ele terá em absorver a luz visível.

Observa-se que a análise de L^* foi a que apresentou um desvio padrão maior, sendo de grande importância avaliar a tendência das amostras se encontrarem próximas da coloração mais escura (preta). Isto pode significar a presença de degradação química e/ou enzimática da amostra.

Para a análise de a^* , a análise de variância (ANOVA) revelou que houve diferença entre as médias dos tratamentos em relação às espécies PN e PP ($p < 0,05$). No teste de Tukey pode-se observar que as amostras PP-C e PP-T apresentaram as menores médias, tendendo para coloração mais negativa (verde). Entretanto os tratamentos PN-C e PN-Cru não apresentaram diferença significativa entre suas médias, que são as maiores após a PP-Cru, tendendo para a coloração avermelhada positiva.

Nesta avaliação, pode-se classificar o pinhão tostado, tanto no PN como no PP, como um alimento translúcido, pois possui a capacidade de refletir grande parte da luz (verificado em L^*) e absorver as cores em outros pontos, como se observa em a^* (4ª e 5ª menor média – tendendo para o verde) e em b^* (4ª e 5ª menor média – tendendo para a cor azul), conforme o tipo de classificação proposto pelo ITAL (1981).

Na cor b houve diferença significativa entre as espécies e os demais tratamentos ($p < 0,05$). Nas amostras submetidas à cocção, a quebra do amido com o aquecimento e o intumescimento pela atuação da água, pode ter desencadeado a reação de Maillard, onde há uma tendência do produto ao escurecimento e caramelização.

Segundo Salgado et al. (2005), o teor de amido de 7,6% encontrado após o aquecimento úmido de feijões pretos é um dado procedente, pois Kelkar et al. (1996) verificaram que a aplicação do calor seco em leguminosas sugere a formação de compostos de Maillard que podem ser quantificados como amido. Isto tende a tornar o alimento mais escurecido em determinadas zonas, como é o caso do pinhão tostado. Portanto, há uma relação importante e positiva entre a medição das cores, os tipos de aquecimento, os teores de amido e o escurecimento das amostras.

A Tabela 4 apresenta as médias dos valores calculados para ΔE^* , que expressa a diferença média de cor entre a amostra crua e as amostras processadas (cocção e tostagem), para C^* que mede a variação da coloração e para H^* que mede a tonalidade das amostras.

Tabela 4 – Parâmetros de cor dos pinhões cru, cozido e tostado dos grupos PN e PP

Amostras ¹	L*	a*	b*	ΔE^*	C*	H*
PN-Cru	73,06	4,35	15,82	-	15,35	1,30
PP-Cru	68,64	5,73	18,10	-	17,17	1,26
PN-C	71,58	4,37	19,47	0,27	18,99	1,35
PP-C	73,78	0,54	18,34	4,57	18,33	1,54
PN-T	75,0	1,92	16,44	0,13	16,37	1,46
PP-T	75,11	1,02	17,03	1,22	17,00	1,51

¹ Análises realizadas em triplicata.

O índice de saturação da cor (C^*) e o ângulo de tom (H^*) podem melhorar o entendimento das variações de cor encontrada nas amostras. C^* indica a variação do grau de intensidade do croma (a^* e b^*) da amostra tratada em relação à amostra crua (controle).

Pode-se observar, por meio dos dados apresentados na Tabela 4, que os valores de ΔE^* indicam que há uma variação de cor mais elevada da amostra PP em relação à PN. Este dado significa que houve escurecimento na amostra. Esta tendência ao escurecimento pode estar relacionada à quantidade de açúcares simples (mais elevados) no pinhão fertilizado. Futuramente, torna-se necessário medir o nível (alto – baixo) da atividade enzimática do pinhão, a quantidade de açúcares simples redutores e não-redutores, solúveis e não-solúveis que o constituem e que reagem com Maillard.

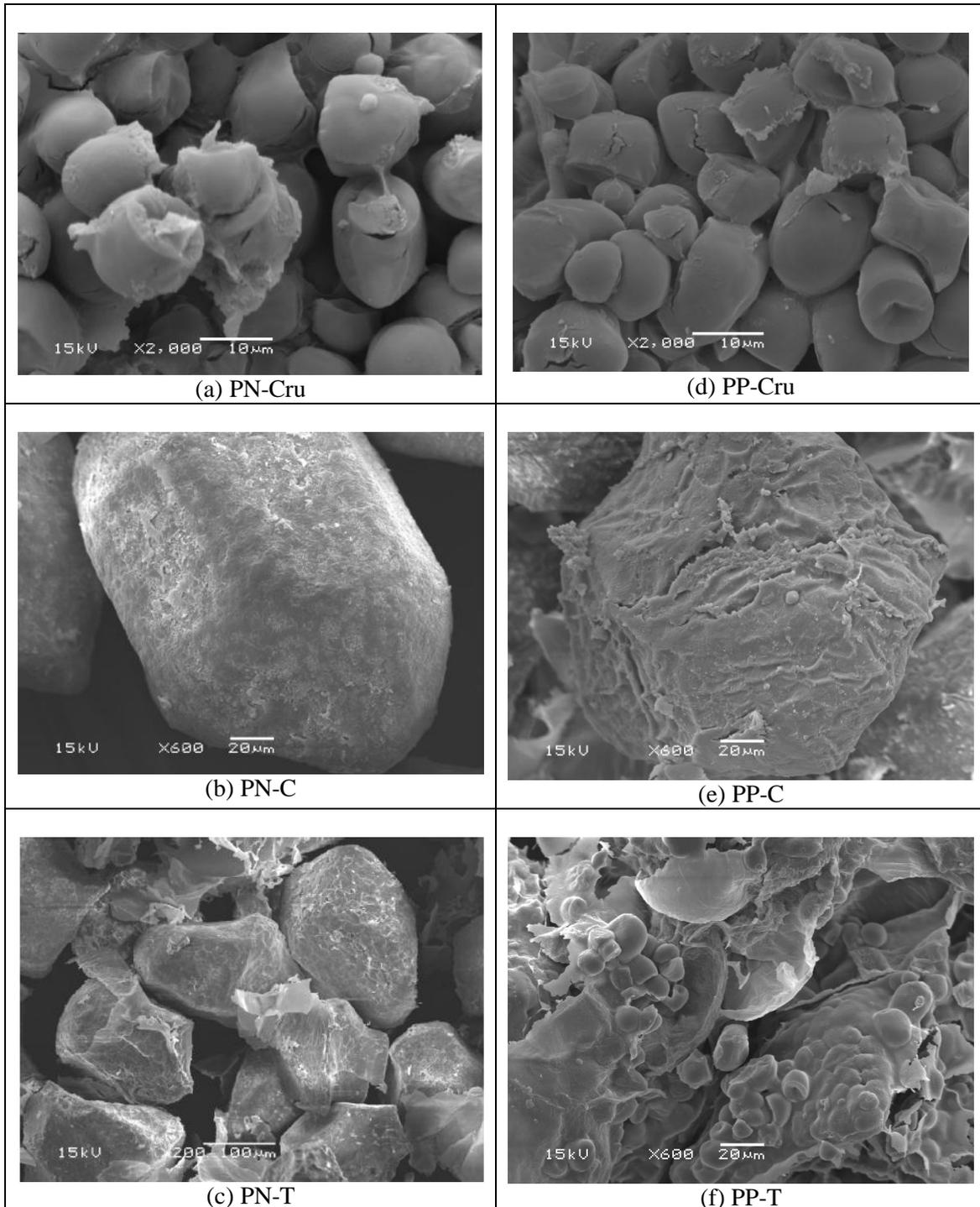
Os valores de intensidade de croma a^* e b^* e de variabilidade de tom encontram-se aumentados nos tratamentos de cocção e tostagem de PP em relação à PN e à amostra crua. Isto pode ser observado através das colunas C^* e H^* do quadro acima. Os valores de variabilidade da tonalidade (H^*) dos pinhões aumentaram nas amostras tratadas termicamente em relação às amostras cruas tanto na PN quanto na PP. O índice de saturação (C^*) demonstra que apenas no tratamento de cocção, onde há impregnação de água, houve maior saturação de pigmentos – tendendo ao escurecimento – quando comparadas às amostras cruas, primeiramente, e às tostadas na seqüência, apresentando as maiores médias.

Sousa et al. (2003) explicam que o efeito da temperatura favorece os processos de escurecimento, como o escurecimento enzimático, a reação de Maillard e a caramelização. Macdougall (2002) atribui a tendência ao escurecimento também ao tempo de processamento e exposição à luz, ou ainda ao menor grau de maturação desta amostra em relação às demais. Matuska et al. (2006) relatam que um processo que utiliza altas temperaturas ($> 50^\circ\text{C}$) resulta na degradação da cor de acordo com o tempo. Os valores de L^* tendem a se elevar quando são utilizadas estas

temperaturas.

Microscopia eletrônica

Figura 1 – Micrografias eletrônicas de grânulos de amido dos pinhões cru, cozido e tostado dos grupos PN e PP



Themeier et al. (2005) verificaram em seus experimentos que quando a amostra é triturada ou moída, para melhor ser observada por microscopia e também para aumentar a fração de grânulos de amido observáveis, há possíveis danos mecânicos nestas amostras que influenciam os parâmetros de comparação, tais como tamanho, forma e estruturas.

Contudo, a microscopia proporcionou a caracterização morfológica dos grânulos de amido de pinhão. Durante as observações no microscópio óptico de varredura (MEV), verificou-se que a estrutura e/ou partícula das amostras de pinhão dos grupos PN e PP, conforme é apresentado na Figura 1. Sendo as Figuras 1a, 1b, 1c representações do grupo PN e as figuras 1d, 1e e 1f do grupo PP.

O PN-Cru, mostra toda a sua estrutura aglomerada e turgida cujos grânulos são pequenos e apresentam poucos danos mecânicos. Já no PN-C e no PN-T, o próprio tratamento de calor aplicado cocção a 100°C e tostagem a 210°C já danifica e rompe estruturas das paredes celulares. Isto corresponde aos resultados obtidos em legumes analisados por Hoover et al. (2003). Esta turgidez do pinhão cru pode ser atribuída a alta atividade de água do produto.

A amostra PN-C, por ter incorporado mais moléculas de água em sua cocção, apresenta alteração de tamanho em relação ao PN-Cru, isso pode ser observado pelo tamanho do grânulo de amido e a escala da micrografia na Figura 1b.

Segundo Muccillo (2009) em relação à morfologia do grânulo de amido de pinhão, as formas geométricas predominantes são as ovais e elipsóides truncados ou hemisféricos. O tamanho característico (diâmetro médio) desse grânulo se encontra na faixa de 7 e 20 µm. Essa pesquisadora também observou que a superfície dos grânulos é bastante lisa, sem apresentar irregularidades ou porosidade superficial, semelhantemente ao amido de milho.

Conforme pesquisas de Salgado et al. (2005), amostras de feijão preto tratadas hidrotérmicamente e congeladas apresentaram uma organização estrutural semelhante às amostras de pinhão cozido e tostado desta pesquisa inclusive pela micrografia. Como já se sabe, todas as amostras foram liofilizadas antes de realizar a avaliação microscópica. Portanto, conforme relataram esses autores, as estruturas dos grânulos do PN-C, PP-C, PN-T e PP-T apresentaram as maiores transformações estruturais, diferentemente do amido cru *in natura*, que apresentou grânulos mais homogêneos.

Na Figura 1b pode-se observar que os lados do grânulo, ou sua parede mais externa, apresenta-se mais clara, com mais luz, o que dá uma conotação de maciez da partícula. É um grânulo firme e arredondado, cuja estrutura se remete ao pinhão cozido comestível.

Segundo Topping e Clifton (2001), grânulos muito grandes de amido (como é o caso do pinhão tostado e cozido) podem representar o Tipo I de amido, ou fisicamente inacessível. Dentro deste grupo participam os cereais e leguminosas inteiras ou parcialmente moídas que, com seu tamanho aumentado, retardam bastante e até impedem a ação das enzimas digestivas.

Em relação às amostras do PP, observa-se que as moléculas do PP-Cru (Figura 1d) são formadas de cadeias de amido mais longas se comparado ao PN-Cru (Figura 1a) pois na micrografia com o mesmo aumento de 2.000x aparecem mais grânulos de amido. Nesta observação foi

registrado um fato novo, diferente do que diz a literatura, pois amostras cruas tiveram rachaduras em sua estrutura, mostrando maior fragilidade. Isto ocorreu anteriormente apenas em amostras tratadas termicamente ou submetidas a uma pré-digestão enzimática (HOOVER et al., 2003).

Quando foram analisados grânulos de amido cru (*in natura*), Topping e Clifton (2001) observaram que praticamente em todas as suas amostras de cereais a classificação foi considerada do Tipo II, por apresentarem lenta digestibilidade quando analisadas *in vitro* devido à estrutura cristalina de que dispõem.

Verificou-se que a amostra PP-T apresentou muitos danos em seus grânulos, prejudicando uma melhor visualização estrutural global. Porém, a microscopia mostrou detalhes morfológicos dos grânulos os quais ficam à margem quando avaliados somente a partir de dados físico-químicos. Os valores analíticos dão suporte para os detalhes microscópicos, permitindo maior discussão dos resultados. As rupturas em seus grânulos de amido foram mais intensas, enfatizando maior sensibilidade do produto. Em ambas as Figuras 1e e 1f, os grânulos de amido apresentaram tamanhos diferenciados.

Para Topping e Clifton (2001), nas amostras cozidas, a água incorporada na cocção e a temperatura de aquecimento utilizada (>60 °C) podem classificar este amido como Tipo III. Após o reaquecimento, os polímeros sofreram esfriamento gradativo, o que influencia principalmente o teor de amilose.

Capella (2008) estudando farinhas de pinhões crus e cozidos relata que os grânulos dos pinhões cozidos são dez vezes maiores que os pinhões crus devido à gelatinização de sua farinha. Assim quanto menor for tratamento dado a farinha (cozimento e/ou congelamento) maior será a integridade ao grânulo e isso interfere diretamente nas observações de retrogradação, ou seja, quanto menor o dano causado, menor será a sinérese observada.

Na Figura 1f, o PP-T apresentou estruturas bem diferenciadas das demais. A análise considerada foi que a estrutura frágil desta espécie, cuja origem é diferenciada por haver polinização artificial controlada em sua produção, não resiste aos tratamentos térmicos de cocção e tostagem. Na amostra PP-C também houve mudança de estrutura em relação à PN-C.

Esta característica pode enfatizar que a estrutura mais macia e sensível do pinhão polinizado *in situ* proporcionou uma perda maior de nutrientes quando submetido principalmente à tostagem. Os tratamentos de cocção e tostagem do pinhão apresentaram maiores danos estruturais e granulares em relação ao cru (GAMA, 2006). Segundo Capella, et al. (2009), os diâmetros dos grânulos de amido de amostras de pinhões cozidos mostraram-se maiores que os diâmetros dos crus, face à adsorção das moléculas de água na estrutura do grânulo de amido da farinha durante a cocção.

Deve-se lembrar a variação no tamanho e forma dos grânulos do amido pode ser devido à origem biológica. A diferença na morfologia do grânulo pode ser atribuída à origem biológica, à

bioquímica dos amiloplastos e à fisiologia da planta (POLESI, 2009; MIAO; et al., 2009).

4 Conclusão

As fibras alimentares e o amido apresentaram teores variados em relação ao método de preparação empregado. Observa-se que o teor de amido nas amostras cozidas foi elevado em relação aos demais tratamentos. Os menores teores de cinzas foram observados nas amostras cozidas.

Para os teores de fibra alimentar, verificou-se que os valores obtidos para o PN e PP na análise de variância (ANOVA), apresentaram diferença estatística significativa, sendo que a origem botânica (espécie) e o tipo de tratamento influenciaram significativamente ($p < 0,05$).

A análise colorimétrica possibilitou averiguar e relacionar as características de cor com os tipos de tratamento aplicados e sua influência no escurecimento das amostras. Houve maior variação de cor do grupo PP em relação ao PN devido à maior sensibilidade aos tratamentos térmicos, com maiores perdas de cinzas (minerais) e solubilidade de amido. Tal sensibilidade também foi verificada na microscopia das amostras PP tratadas por calor em relação à amostra crua (controle). Todos estes dados contribuíram para o escurecimento das amostras e concentração de pigmentos que tendem para colorações negativas.

Os valores de atividade de água foram elevados em todas as amostras, influenciando nas análises físico-químicas e microscópicas das amostras, sendo que a maior diferença estatística ocorreu entre as espécies ou seja, de acordo com a origem botânica de cada amostra.

As micrografias das amostras de amido demonstraram as diferenças entre os tipos de grânulos antes (cru) e após os tratamentos térmicos (cozido e tostado) com grande diferença de tamanho e forma entre eles. O grânulo de amido cru apresenta aproximadamente 10 μm (mesurados no MEV), enquanto os grânulos de amido cozido apresentam em torno de 100 μm e os de amido tostado aproximadamente 20 μm . Houve dano mecânico nas amostras de amido aquecidas, com destruição de partículas, principalmente nas tostadas.

As questões propostas para investigação alcançaram êxito no que diz respeito à comparação entre o pinhão nativo e o pinhão fertilizado *in situ* (polinização controlada), pois os processos térmicos aplicados em ambos grupos (PN e PP) acarretaram modificações na constituição do pinhão. Outro fator que merece ser estudado é a influência entre o tempo de colheita das amostras e a seqüência das análises físico-químicas, assim como o tipo de conservação mais eficaz para que as amostras se mantenham o mais íntegras possíveis.

Sugere-se dar continuidade às pesquisas com o pinhão, estipulando um tempo menor de cocção e tostagem para as amostras de pinhão fertilizado, visto que sua sensibilidade aos

tratamentos térmicos pode significar um menor tempo de preparo deste alimento para o consumo humano, observando a necessidade de se preservar um produto nativo, suas áreas produtoras, com aproveitamento integral deste alimento rico energeticamente e que necessita de novos estudos para se tornar totalmente conhecido.

Abstract

The pine seed (pinhão) presents a typical colored yellow when mature, and it's a traditional food for people of south region of Brazil. The harvest of this seed occurs between April and May. The aim of this work was to identify changes at the chemical and physical characteristics of pinhão from the manual pollination process (PP) compared to native pinhão (PN), and changes caused by different methods of thermal processing used to prepare pinhão as a food. The samples were treated with fresh, cooked by immersion in hot water at 100^o C/ 30 minutes and toasting at 210^o C/ 20 minutes by direct contact at hot surface. The physical and chemical characteristics of samples were analyzed for ash, dietary fibers, total starch, color, water activity and scanning electronic microscopy. Dietary fiber and starch contents were varied in relation to the preparation method employed. The PP-Toasted and PP-Fresh presented higher contents of fibers. The darkening of studied samples was measured for applied treatments. The starch micrographics studies showed differences on size and arrange of granules between samples of pinhão from native and artificial pollinated trees and after thermals treatments (cooked and toasted).

Key-words: pine nut, cook, toast, analysis.

Referências

AOAC ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**, 17th ed, v. 02, Gaithersburg, 2000.

BICUDO, S. C. W. **Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose**. 2008. 116p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – PR.

CAMACHO, D. G.; BARROS, A. C. S. A.; PESKE, S. T.; MENEZES, N. L. A secagem de sementes. **Revista Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.

CAPELLA, A. C. **Farinha de pinhão (*Araucária angustifolia*): composição e estabilidade do gel**. 2008. 75p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

CAPELLA, A. C. V.; PENTEADO, P. T. P. S.; BALBI, M. E. Semente de *Araucaria angustifolia*: aspectos morfológicos e composição química da farinha. **Boletim CEPPA**, Curitiba v. 27, n. 1, p. 135-142. 2009

COLONNA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. **European Journal of Clinical Nutrition**, nº 46, suplemento 02, p. 17-32, 1992.

CORDENUNSI, B. R.; MENEZES, E. W.; GENOVESE, M. I.; COLLI, C.; SOUZA, A. G.; LAJOLO, F. M. Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine seeds (*Araucaria angustifolia*). **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3412-3416, 2004. DOI:10.1021/jf034814l.

CÓRDOVA, K. R. V. **Desidratação osmótica e secagem convectiva de maçã Fuji comercial e industrial**. 2006. 148f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

ESCARPA, A.; GONZÁLEZ, M. C.; MAÑAS, E.; GARCÍA-DIZ, L.; SAURA-CALIXTO, F. Resistant starch formation: a standardization of a high-pressure autoclave process. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, n 44, n. 03, p. 924-928, 1996.

- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. 2 ed. São Paulo: Atheneu, 2000.
- FERNANDEZ, J. H. **Identificação e caracterização de proteínas e genes expressos diferencialmente durante o desenvolvimento do embrião zigótico de *Araucaria angustifolia***. Campinas, 2003. 98 f. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Estrutural) – Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo, Universidade Estadual de Campinas.
- FORLIN, D.; VIDAL BEZERRA, J. R. M.; RIGO, M.; BASTOS, R. G.; KOPF, C. Viabilidade do processamento de pães com farinha de pinhão e iogurte. **Ambiência**, v. 5, n. 1, p. 93-100, 2009.
- FRANCO, G. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998.
- FREITAS, M. C. J. Amido Resistente: propriedades funcionais. **Nutrição Brasil**, Campinas, v. 1, n 1, p. 40-48, 2002.
- GAMA, T. M. M. B. **Estudos comparativos dos aspectos físico-químicos do pinhão nativo e do pinhão proveniente dos processos de polinização controlada de *Araucária angustifolia* e da influência do processo térmico**. Curitiba, 2006. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- GAMA, T. M. M. T. B.; MASSON, M. L. Evaluation of activity water and color variation of pinhão (*Araucaria angustifolia*) stocated at cooling conditions. **Intrafood: Innovations in Traditional Foods**. Polytechnical University: Elsevier, 2005. p. 249.
- GERMANI, R. **Controle de qualidade tecnológica do grão e da farinha de trigo**. Curso de Pós-Graduação em Controle Garantia de Qualidade de Alimentos, Módulo III. Rio de Janeiro: UFRJ-EMBRAPA/CTAA, 1999. p. 27-31.
- HERTEL, R. J. G. **Interpretação morfológica da *Araucária angustifolia***. Curitiba, 1980. 143 f. Tese (Concurso para professor titular na área de Morfologia Vegetal) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- HOFFMANN, F. L. Fatores limitantes à proliferação de microorganismos em alimentos. **Revista Brasil Alimentos**, São Paulo, n. 9, p. 23-30. 2001.
- HOOVER, R.; ZHOU, Y. In vitro and in vivo hydrolysis of legume starches by α -amylase and resistant starch formation in legumes – a review. **Carbohydrate Polymers**, n 54, p. 235-242, 2003.
- IAL. INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4 ed. 1 ed.digital. São Paulo, 2008.
- ITAL. **Instruções Técnicas: Princípios e aplicações da colorimetria em alimentos**, n. 19. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, 1981.
- KELKAR, M.; SHASTRI, P.; RAO, B. Y. Effect of processing on in vitro carbohydrate digestibility of cereals and legumes. **Journal Food Science Technology**, v. 33, n 06, p. 4932-4937, 1996.
- KOCH, Z.; CORRÊA, M. C. **Araucária: a floresta do Brasil meridional**. Curitiba: Olhar Brasileiro, 2002.
- MACDOUGALL, D. B. **Color in food**. Cambridge: CRC Press, 2002. p. 211.
- MATUSKA, M.; LENART, A.; LAZARIDES, H. N. On the use of edible coatings to monitor osmotic dehydration kinetics minimal solids up take. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 01, p. 85-91, 2006. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2004.11.023.
- MIAO, M.; ZHANG, T.; JIANG, B. Characterizations of kabuli and desi chickpea starches cultivated in China. **Food Chemistry**, v. 113, n. 04, p. 1025-1032, 2009. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.08.056
- MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas**. 2009. 156p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS
- PHILIPPI, S. T. **Nutrição e Técnica Dietética**. São Paulo: Manole, 2003.
- POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. 2009. 129p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade de São Paulo Escola Superior de

Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba - SP.

REITZ, R.; KLEIN, R. M. **Madeiras do Brasil**: Santa Catarina. Florianópolis: Editora Lunardelli, 1979.

SALGADO, S. M.; MELO FILHO, A. B.; ANDRADE, S. M. C.; MACIEL, G. R.; LIVERA, A. V. S.; GUERRA, N. B. Modificação da concentração de amido resistente em feijão macassar (*Vigna unguiculata* L. WALP) por tratamento hidrotérmico e congelamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 02, n 25, p. 259-264, 2005.

SOUSA, P. H. M. MAIA, G. A.; SOUZA FILHO, M. S. A. M.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUZA, A. C. R. Goiabas desidratadas osmoticamente seguidas de secagem em estufa. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n 03, p. 414-416, dez. 2003.

SPIER, M. R. **Produção de enzimas amilolíticas fúngicas α -amilase e amilogucosidase por fermentação no estado sólido**. Curitiba, 2005. 178 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

THEMEIER, H.; HOLLMANN, J; NEESE, U.; LINDHAUER, M. G. Structural and morphological factors influencing the quantification of resistant starch II in starches of different botanical origin. **Carbohydrate Polymers**, v 61, n. 01, p. 72-79, 2005. DOI:10.1016/j.carbpol.2005.02.017.

THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVEIRA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 03, p. 468–473, 2010. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2010.04.033.

TOPPING, D. L.; CLIFTON, P. M. Short-Chain Fatty Acids and human colônica function: Roles of resistant starch and nonstarch polysaccharides. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization: Health Science and Nutrition. **American Physiological Society**, Austrália, p. 1031-1064, 2001.

UFRGS – Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Dicas para o preparo de alimentos** (2007), disponível em <<http://www.segurancaalimentar.ufrgs.br>> .Acesso em 21 set. 2009.

Dados dos Autores

Thaís M. M. Tavares Bastos Gama
Mestre em Tecnologia de Alimentos
Instituto Superior e Centro Educacional Luterano BOM JESUS/IELUSC. Faculdade de Nutrição.
Unidade III. Rua Mafra, n. 84. Bairro Saguauçu. CEP 89221-665. Joinville-SC
E-mail para correspondência: thais.gama@ielusc.br
Telefone: (47) 3032-8800

Maria Lucia Masson
Doutora em Engenharia de Alimentos
Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA)
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
CAIXA POSTAL 19011 – Curitiba/PR – Brasil – CEP: 81531-990
E-mail para correspondência: masson@ufpr.br
Telefone: (41) 33613232

Sônia M. C. Haracemiv
Doutora em História e Filosofia da Educação
Setor de Educação, Departamento de Teoria e Prática de Ensino
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA)
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
CAIXA POSTAL 19011 – Curitiba/PR – Brasil – CEP: 81531-990
E-mail para correspondência: sharacemiv@ufpr.br
Telefone: (41) 3360-5025

Flávio Zanette
Doutor em Fitotecnia
Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA)
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
CAIXA POSTAL 19011 – Curitiba/PR – Brasil – CEP: 81531-990
E-mail para correspondência: flazan@ufpr.br
Telefone: (41) 33613232

Katielle Rosalva Voncik Córdova
Mestre em Tecnologia de Alimentos
Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO)
CAIXA POSTAL 3010 – Guarapuava/PR – Brasil – CEP: 85010-990
E-mail para correspondência: kvcordova@hotmail.com
Telefone: (42) 36298128