

Análise da composição centesimal, da presença de compostos fenólicos e da atividade antioxidante em pinhão, sob diferentes formas de processamento.

Luiza Pigozzi⁽¹⁾; Leilane Costa de Conto⁽²⁾; Ana Paula Lima Veeck⁽³⁾.

- (1) Aluna do Curso Técnico em Análises Químicas; Instituto Federal de Santa Catarina; Lages, Santa Catarina; luizabepgzz@hotmail.com.
(2) Professora Orientadora; Instituto Federal de Santa Catarina; Urupema, Santa Catarina; leilane.conto@ifsc.edu.br.
(3) Professora Colaboradora; Instituto Federal de Santa Catarina; Lages, Santa Catarina; ana.veeck@ifsc.edu.br.

RESUMO: O pinhão é um alimento típico da Região Sul do Brasil que possui elevada quantidade de carboidratos e fibras alimentares com baixo índice glicêmico. Possui ainda compostos bioativos que proporcionam inúmeros benefícios à saúde e auxiliam na conservação dos alimentos. O objetivo deste trabalho foi avaliar três formas de processamento do pinhão quanto a sua composição centesimal e as suas características funcionais, testando diferentes solventes para a extração de compostos fenólicos. Avaliou-se a composição centesimal da farinha de pinhão cru, da farinha de pinhão cozido e do *grits* de pinhão (pinhão cozido e tostado), compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante (DPPH) dos seus respectivos extratos aquoso, hidroetanólico e etanólico (0,1g/mL). Os compostos bioativos determinados na farinha de pinhão cozido apresentaram a maior concentração de compostos fenólicos e conseqüentemente a maior atividade antioxidante em comparação com as demais formas de preparo do pinhão. Já se tratando dos solventes utilizados, os extratos hidroetanólico e aquoso foram os mais eficientes em extrair os compostos bioativos do pinhão, o que pode ser relacionado com a polaridade dos compostos e a sua interação com o solvente.

Palavra Chave: DPPH, solventes extratores, compostos bioativos.

INTRODUÇÃO

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore típica da Região Sul do Brasil, estendendo-se pela Região Sudeste e em países vizinhos como Paraguai e Argentina, em regiões serranas e planaltos. Esta espécie pertence ao Bioma Mata Atlântica e faz parte da Floresta Ombrófila Mista, sendo a sua principal representante (SILVA, 2013; DA COSTA LEITE, 2007).

A exploração descontrolada desta espécie devido a qualidade da sua madeira, quase devastou a Floresta de Araucárias, reduzindo boa parte da sua população. Isto provocou impactos ambientais à diversidade biológica, bem como a cadeia alimentar do ecossistema (CARVALHO, 2010; DA COSTA LEITE, 2007).

O período de incidência de sua semente, o pinhão, ocorre entre os meses de abril e julho, de acordo com a variedade, época em que o pinhão está com seu desenvolvimento completo (BAUMGARTEN, 2009; GAMA et al., 2010).

O pinhão é um dos alimentos tradicionais da Região Sul, está presente em eventos culturais e é utilizado como fonte de renda de agricultores e comerciantes (SCHVEITZER et al., 2014). É formado por envoltório (casca), endosperma amiláceo e embrião (Figura 1). Possui um alto valor nutricional e de reservas energéticas, é fonte de amido e de fibras alimentares e possui baixo teor de gordura, além de ser uma boa fonte de compostos bioativos. Este serve de alimento tanto para o homem quanto para animais domésticos e silvestres, que também são seus dispersores (DA COSTA LEITE, 2007; COSTA, 2014; THYS & CUNHA, 2015).

Figura 1: Casca, endosperma e embrião do pinhão (*Araucaria angustifolia*).



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

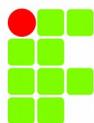
Normalmente, o pinhão é consumido cozido ou assado, sendo utilizado em alguns pratos típicos e em algumas iguarias. Apesar disso, a sua industrialização é quase nula, não tanto pelas dificuldades técnicas em seu processamento, mas principalmente por falta de uma cultura industrial das regiões produtoras, dificultando a sua aplicação em produtos alimentícios de formas variadas (SANTOS et al., 2002).

O processamento do pinhão possibilita a sua disponibilidade em várias épocas do ano, já que se trata de uma semente sazonal. Além de ser uma forma de aumentar a fonte de renda, proporciona o estímulo da cadeia produtiva e com a valorização de sua semente, reforça a necessidade de preservação das Araucárias, ameaçadas de extinção.

Uma forma de processamento de interesse é a farinha de pinhão, prática e adequada para a confecção de novos produtos. Além de ser uma forma de aumentar a sua vida útil, pois o procedimento de desidratação retarda as deteriorações de natureza físico-químicas e enzimáticas, que são favorecidas pela elevada umidade do pinhão (CAPELLA et al., 2009). Além da farinha, o *grits* também é uma alternativa de interesse para a confecção de produtos à base de pinhão, como barra de cereais e granola, entre outros. Para a obtenção do *grits*, o pinhão é cozido, moído e tostado a 115°C até peso constante e então reduzido a partículas menores que 0,5 cm (CONTO et al., 2015).

Os compostos fenólicos são metabólicos secundários de vegetais, pois não participam diretamente do seu crescimento e desenvolvimento, mas auxiliam principalmente para a proteção da planta e, normalmente, são derivados de reações de defesa das plantas contra agressões do ambiente, como ataque de pragas e estresse, sofrendo ainda influências climáticas e geográficas. Além da correlação da biossíntese dos compostos fenólicos com fatores ambientais, estes variam em sua concentração nas diversas partes da planta, devido a relação entre a biossíntese destes, seu destino e utilização dentro da planta. Apresentam uma grande variedade estrutural e são altamente reativos, alguns destes podem ser observados na Figura 2. Os principais são flavonoides, antocianinas, catequinas, taninos (polifenóis) e ácidos fenólicos (fenóis simples) (ARAÚJO, 2011; ANGELO & JORGE, 2007). Nos alimentos, estes compostos podem influenciar o valor nutricional e a qualidade sensorial, conferindo atributos como cor, textura, amargor e adstringência. Entretanto, quando em concentração muito elevada ou em composição inadequada, estes compostos podem conferir características indesejáveis, como o escurecimento enzimático de frutas e a interação com proteínas e carboidratos (ARAÚJO, 2011; ANGELO & JORGE, 2007; CARVALHO et al, 2013).

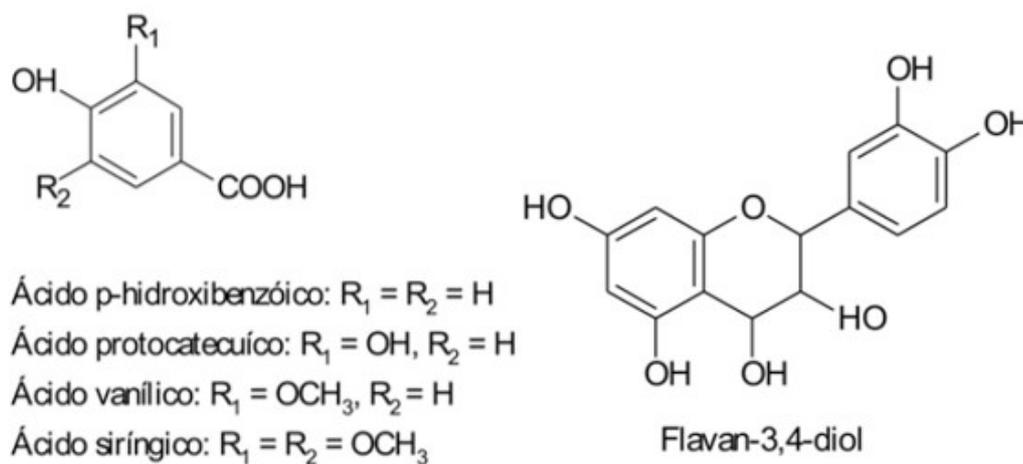
Os antioxidantes são um grupo de substâncias que podem ser formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e outros compostos vegetais e, ainda, enzimas, que impedem a oxidação de outras substâncias químicas. Dentre estas substâncias podem-se citar os compostos fenólicos, carotenóides, ácido ascórbico (vitamina C), α -tocoferol (vitamina E), entre outros (LUSHCHAK, 2011; BIANCHI & ANTUNES, 1999; ANGELO & JORGE, 2007). Estes compostos destacam-se pela sua capacidade em sequestrar radicais livres e inibir reações de oxidação, mesmo em baixas concentrações, sendo capazes de prevenir os processos oxidativos tanto em alimentos quanto em organismos vivos. Os radicais livres caracterizam-se por possuir um elétron desemparelhado o que os tornam muito reativos, e são produzidos pelas reações metabólicas ou por fatores externos. Estes são responsáveis pelo envelhecimento celular e estão ligados ainda a algumas doenças crônico-degenerativas, como câncer, diabetes e mal de Alzheimer.



Estes danos são causados pelo estresse oxidativo, devido ao desequilíbrio entre as moléculas oxidantes (em maior número) e antioxidantes (DEGÁSPARI & WASZCZYNSKYJ, 2004). Em alimentos, estes compostos também participam de reações, principalmente a de oxidação lipídica, entretanto vitaminas, minerais, proteínas e carboidratos também são sensíveis à oxidação. Estas reações causam alterações das características sensoriais, perda nutricional e formação de substâncias finais indesejáveis e até mesmo tóxicas, o que reduz a vida útil dos alimentos (ARAÚJO, 2011; BARREIROS et al., 2006).

O mecanismo de ação antioxidante ocorre quando há a transferência de elétrons, ou seja, ocorre a doação de hidrogênio por parte dos compostos antioxidantes para os radicais livres, impedindo assim a reação em cadeia e formando um radical estável (Figura 3), que não tem capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. Contudo, eles ainda agem formando complexos com metais, os quais catalisam a reação de oxidação (ARAÚJO, 2011).

Figura 2: Estrutura química de alguns compostos fenólicos.



Fonte: Adaptado de Angelo e Jorge (2007).

Figura 3: Mecanismo de ação de antioxidantes primários.



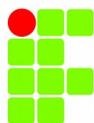
onde: ROO^{\bullet} e R^{\bullet} - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^{\bullet} - radical inerte

Fonte: Ramalho (2006).

Nos compostos fenólicos, a sua ação antioxidante pode ser atribuída a presença de anéis aromáticos hidroxilados em sua estrutura, sendo as hidroxilas as responsáveis por doar hidrogênio para os radicais livres e, assim, o anel aromático é capaz de estabilizar a molécula antioxidante. Dessa forma, o número e a posição deste radical (OH) na molécula dos compostos fenólicos é um fator relevante para a sua atividade antioxidante (ARAÚJO, 2011; ANGELO & JORGE, 2007).

Um fator decisivo na determinação de compostos fenólicos é a extração destes compostos, sendo que o rendimento e a sua composição dependem principalmente do solvente utilizado, além do método aplicado. Estes parâmetros podem variar devido a polaridade do solvente utilizado e a sua interação com a amostra, visto que, os compostos fenólicos possuem uma alta variedade estrutural e grau de polaridade (ROCKENBACH et al., 2008).

O pinhão possui quantidades consideráveis de compostos fenólicos, sendo que, estes estão em maior número na sua casca e migram para a semente ao passar pelo processo de cocção. O principal grupo de compostos fenólicos presentes no revestimento do pinhão são os taninos condensados e hidrolisáveis de



THYS & CUNHA, 2015).

Antioxidantes sintéticos são largamente utilizados pela indústria para a conservação de alimentos, porém, estudos demonstram a possibilidade de vir a causar danos ao organismo, tomando necessária sua substituição por substâncias naturais. Em função disso, pesquisas vêm sendo realizadas para encontrar produtos naturais que apresentem compostos bioativos com o objetivo de substituir os antioxidantes sintéticos ou os associar aos naturais, e ainda a utilização de extratos de plantas com potencial antioxidante (SOUSA et al., 2007). Frente a isso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a composição centesimal da farinha de pinhão cru, da farinha de pinhão cozido e do *grits* de pinhão, bem como a presença de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante (DPPH) utilizando como solventes de extração etanol e água.

METODOLOGIA

Matérias-primas

Para o preparo do *grits* e da farinha de pinhão cozido, as amostras de pinhão cozido, descascados e triturados, de diferentes lotes, foram adquiridos no comércio local do município de Lages/SC em 2014, estes foram armazenados sob congelamento a -18 °C, em freezer para posterior utilização.

Para o preparo da farinha de pinhão cru o pinhão foi adquirido no comércio local de Urupema/SC em 2015.

Preparo das amostras

A farinha de pinhão cru foi obtida após o descascamento, separação do embrião, trituração, desidratação e moagem final do mesmo.

O *grits* foi produzido a partir do pinhão adquirido cozido, descascado e triturado, entretanto o mesmo foi triturado novamente para a redução da granulometria e tostado a 115 °C, para obter partículas menores que 0,5 cm.

A farinha de pinhão cozido foi processada utilizando o pinhão cozido, triturado e congelado, através da redução do tamanho de partícula por trituração e peneiragem, após a desidratação.

As amostras (Figura 4) foram armazenadas a -18 °C até a realização das análises.

Figura 4: Farinha de pinhão cru, farinha de pinhão cozido e *grits* de pinhão, respectivamente.

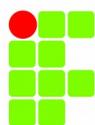


Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Preparo dos extratos

Os extratos para as análises de compostos bioativos foram preparados a partir de 10 g de amostra e solubilizados em 100 mL de solvente, com posterior agitação a 140 rpm por 3 horas, sendo por último filtrados, sendo os extratos: aquoso, hidroetanólico (70% etanol / 30% água) e etanólico (100% etanol).

Os extratos foram armazenados a -18 °C até o momento das análises.



Quanto à composição centesimal, as análises de umidade, cinzas e proteínas foram determinadas segundo as metodologias da AOAC (2000). A determinação de lipídeos seguiu a metodologia de Bligh-Dyer (1959). O cálculo de carboidratos totais foi realizado por diferença.

Determinação de compostos fenólicos totais

A determinação de compostos fenólicos totais seguiu a metodologia proposta por Swain e Hillis (1959) com algumas modificações. Alíquotas de cada extrato (104 µL) foram pipetadas e adicionou-se 1667 µL de água destilada e, posteriormente, 104 µL do reagente Folin-Ciocalteu 0,25 N. Após 3 min de reação, 208 µL de Na₂CO₃ 1 N foi adicionado e a mistura incubada durante 2 h à temperatura ambiente. Um branco foi preparado com 104 µL do solvente utilizado para cada extrato. A absorbância da solução resultante foi medida a 725 nm e ácido clorogênico foi utilizado como padrão.

Determinação da atividade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante foi realizada seguindo o método DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) segundo Brand-Williams et al (1995), utilizando o comprimento de onda de 515 nm. Foram utilizados 150 µL dos extratos em 2850 µL de DPPH para a leitura após 24 h de incubação a 25 °C. Foi preparado um branco com 150 µL de etanol e Trolox foi utilizado como o padrão para a curva de calibração

Porcentagem de inibição de DPPH

Para o cálculo da % de inibição da molécula de DPPH foi utilizada a seguinte equação (KOEHNLEIN et al., 2012):

$$\text{Atividade antioxidante DPPH (\% de inibição)} = \frac{A_{\text{branco}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{branco}}} \times 100$$

Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Estas foram tratadas estatisticamente no software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA) por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey em nível de significância de 95% (p < 0,05).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

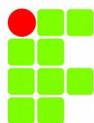
Composição centesimal

Os resultados de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos e carboidratos estão expostos na Tabela 1. Em todos os parâmetros avaliados houveram diferenças significativas entre as formas de processamento do pinhão, com exceção dos valores de proteína.

Tabela 1: Composição centesimal da farinha de pinhão cru, cozido e *grits*.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas*	Proteínas*	Lipídeos*	Carboidratos*
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Farinha Pinhão Cru	5,87 ± 0,09 ^b	3,22 ± 0,03 ^a	5,09 ± 0,04 ^a	1,70 ± 0,3 ^b	89,98 ± 0,35 ^{a, b}
Farinha Pinhão Cozido	7,17 ± 0,35 ^a	2,55 ± 0,02 ^b	5,74 ± 0,13 ^a	3,06 ± 0,27 ^a	88,64 ± 0,30 ^b
Grits	2,30 ± 0,21 ^c	2,35 ± 0,13 ^c	5,50 ± 0,61 ^a	1,73 ± 0,34 ^b	90,75 ± 0,95 ^a

*Os resultados estão expressos em base seca como média ± desvio padrão de 3 determinações. As amostras seguidas de letras iguais não diferem (p > 0,05) pelo teste de Tukey.



Em relação aos teores de umidade, a farinha de pinhão cozido foi a que apresentou o maior valor, seguido da farinha de pinhão cru e *grits*. Os resultados obtidos refletem os processos realizados com cada amostra, ou seja, as formas de processamento. O teor de umidade foi menor do que o obtido por Capella et al. (2009) 8,29% e 13,88% para a farinha de pinhão cru e cozido, respectivamente. O elevado teor de umidade apresentado pelo pinhão não processado, aproximadamente 50%, torna-o um produto bastante suscetível à deterioração. Tal condição favorece a germinação e a ação de microrganismos, dificultando a comercialização da semente durante todo o ano (SCHVEITZER et al., 2014). Dessa forma, a farinha de pinhão e o *grits* apresentam-se como uma boa alternativa para a comercialização desta semente.

De acordo com a RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, farinhas são produtos obtidos de partes comestíveis de cereais, leguminosas, frutos, sementes, tubérculos e rizomas por moagem e ou outros processos tecnológicos considerados seguros para a produção de alimentos. Todas as farinhas produzidas no presente trabalho atendem ao requisito específico quanto ao teor de umidade máxima permitida (15,0%).

Os teores de cinzas foram estatisticamente diferentes, sendo que o maior teor de minerais encontrado foi na farinha de pinhão cru, seguida da farinha de pinhão cozido e *grits*. Valores semelhantes foram encontrados por Gama (2006) para o pinhão cru (3,15%) e cozido (2,14%). Já Capella (2009) obteve teores médios de cinzas de 2,53% para a farinha de pinhão cru e 3,01% para a farinha de pinhão cozido.

Os valores de proteína foram semelhantes nas três amostras avaliadas, semelhante comportamento foi encontrado por Thys e Cunha (2015) para a farinha de pinhão cru (4,29%), cozido (4,22%) e tostado (4,49%). Gama (2006) encontrou teores de proteína em torno de 8,51% para o pinhão cru e 7,66% para o pinhão cozido.

A farinha de pinhão cozido apresentou o maior teor de lipídeos, sendo diferente estatisticamente das demais amostras. Entretanto, a farinha de pinhão cru e o *grits* apresentaram valores semelhantes de gordura. Thys e Cunha (2015) obtiveram menores teores de lipídeos aos encontrados para a farinha de pinhão cru (2,19%) e cozido (1,73%). O maior teor de lipídeos na amostra de pinhão cozido se deve, provavelmente, pelo fato que o pinhão foi adquirido já cozido e moído, e com isso, o embrião foi triturado juntamente com a semente, o que não ocorreu com a farinha do pinhão cru. A dispersão da *Araucaria angustifolia* é realizada pela semente, e o embrião desta é responsável pela formação de uma nova planta, o que possivelmente, contém uma maior concentração de nutrientes e reservas energéticas. Schweitzer et al (2014) encontrou 6,3% de lipídeos para a farinha do embrião cozido e 1,0% para a farinha da semente cozida.

Houve diferença estatística nos valores de carboidratos entre o *grits* e a farinha de pinhão cozido, enquanto que a farinha de pinhão cru foi semelhante a ambas as amostras. Os valores de carboidratos foram calculados por diferença, portanto, as diferenças encontradas se devem aos resultados obtidos das demais análises. O teor de carboidratos em base seca está próximo ao encontrado por Capella et al. (2009), 88,01% para a farinha de pinhão cru e 88,49% para a farinha de pinhão cozido. E por Gama (2006), 87,26%, 87,17% e 85,25 % para o pinhão cru, cozido e tostado, respectivamente. Sendo que, 15,70%, 17,34% e 15,09%, respectivamente, do teor de carboidratos são fibras alimentares e 32,72%, 33,80% e 32,17%, respectivamente, amido. Ou seja, dentre os carboidratos no pinhão, predominam o amido e as fibras alimentares.

A propriedade mais importante do amido relacionada com o seu valor nutricional é a extensão da digestão ao longo do trato gastrointestinal e o metabolismo dos monômeros absorvidos. O consumo de alimentos com alto teor de amido contribui para a saciedade e faz com que a glicemia após as refeições seja mais baixa (GAMA, 2006). As fibras são classificadas como carboidratos diferentes do amido, pois são resistentes às enzimas digestivas do organismo. Possuem papel importante para o funcionamento do sistema gastrointestinal humano, além de estarem associadas à redução do colesterol e controle da glicose e, consequentemente, da diabetes (GAMA, 2006; PEREDA, 2005).

As diferenças nos resultados observados eram esperadas, uma vez que as amostras podem apresentar diferente estágio de maturação, variedade entre as espécies e procedência, além das diferenças experimentais e condições ambientais.

Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

A Tabela 2 apresenta os resultados para a determinação dos compostos fenólicos totais e para a atividade antioxidante (DPPH) das amostras de farinhas de pinhão cru e cozido e do *grits* de pinhão, conforme cada tipo de extrato.

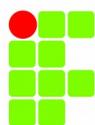


Tabela 2: Determinação de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (DPPH) das farinhas e *grits* de pinhão.

Amostra	Extrato 10%	Fenólicos Totais (g eq. ác. clorogênico/100mL de extrato)	Fenólicos Totais (g eq. ác. clorogênico/100g de amostra)	DPPH µg Trolox equivalente/100 mL de extrato	DPPH % Inibição
Farinha de Pinhão Cru	Aquoso	0,17 ± 0,01 ^c	1,71 ± 0,08 ^c	8,35 ± 0,08 ^d	41,12 ± 0,39 ^b
	Hidroetanólico	0,09 ± 0,00 ^e	0,89 ± 0,02 ^e	2,43 ± 0,12 ^f	16,82 ± 0,46 ^e
	Etanólico	0,04 ± 0,00 ^g	0,35 ± 0,03 ^g	1,22 ± 0,05 ^g	4,88 ± 0,22 ^f
Farinha de Pinhão Cozido	Aquoso	0,24 ± 0,01 ^b	2,43 ± 0,06 ^b	16,18 ± 0,05 ^b	79,72 ± 0,25 ^a
	Hidroetanólico	0,27 ± 0,01 ^a	2,72 ± 0,08 ^a	20,13 ± 0,19 ^a	82,14 ± 0,78 ^a
	Etanólico	0,06 ± 0,00 ^f	0,61 ± 0,02 ^f	1,62 ± 0,09 ^g	6,49 ± 0,34 ^f
Grits	Aquoso	0,15 ± 0,00 ^d	1,46 ± 0,04 ^d	5,89 ± 0,31 ^e	29,04 ± 1,53 ^d
	Hidroetanólico	0,08 ± 0,00 ^e	0,85 ± 0,04 ^e	9,00 ± 0,47 ^c	36,73 ± 1,90 ^c
	Etanólico	0,00 ± 0,00 ^h	0,04 ± 0,05 ^h	0,12 ± 0,02 ^h	0,54 ± 0,01 ^g

Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão de 3 determinações. As amostras seguidas de letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

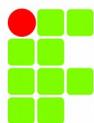
Dentre as amostras analisadas, ANOVA revelou que a farinha de pinhão cozido obteve os melhores resultados, tanto para fenólicos totais como para DPPH, quando utilizados a mistura etanol e água na proporção 70/30, seguido da água. Provavelmente ocorreu a migração dos compostos bioativos da casca do pinhão para a semente durante o cozimento. Como demonstra o estudo sobre fenólicos totais realizado por Darolt e Helm (2012), em que a casca *in natura* apresentou 4198,75 mg eq. ác. clorogênico/g, após o cozimento restou na casca apenas 1215,82 mg eq. ác. clorogênico/g e o pinhão cozido apresentou 2937,60 mg eq. ác. clorogênico /g de compostos fenólicos totais. O maior teor de fenólicos totais na semente cozida, pode ser atribuído ao fato de que a cocção da semente abre as membranas da parede celular da casca, facilitando a migração desses compostos para a semente (THYS & CUNHA, 2015). Ou ainda, pode ocorrer a hidrólise parcial dos taninos presentes no revestimento do pinhão, já que muitos destes são termolábeis, produzindo fenólicos simples que migram para a semente com maior facilidade (KOEHNLEIN et al., 2012). E ainda, há a possibilidade que o pinhão utilizado foi triturado com o embrião e assim, possui uma maior concentração de compostos bioativos. Thys e Cunha (2015) ao determinar compostos fenólicos totais obtiveram os maiores valores (22,09 mg GAE/100g de amostra) para a farinha de pinhão cozido, se comparado com a farinha de pinhão cru (5,75 mg GAE/100g de amostra).

Vários métodos e sistemas de solventes vêm sendo estudados para a extração de compostos bioativos e assim a sua quantificação e determinação da capacidade antioxidante. A polaridade do solvente é o fator mais importante, pois compostos fenólicos apresentam polaridade diferenciada entre eles (variam do simples ao altamente polarizados). Dessa forma, a solubilidade em um determinado solvente é característica peculiar do composto. Sendo assim, não existe um sistema de extração que seja satisfatório para analisar o diverso grupo de compostos devido à diversidade das estruturas químicas e variação de sensibilidade dos compostos às condições de extração e do ambiente (ROCKENBACH et al., 2008).

A forma de processamento *grits* apresentou a menor quantidade de compostos bioativos e ação antioxidante quando foi utilizado o solvente etanol, ao realizar a comparação entre todas as amostras analisadas. Para a obtenção deste produto, o pinhão cozido é submetido a tostagem a 115°C, o que, possivelmente, pode ter degradado os compostos fenólicos. E ainda, o etanol, devido sua polaridade, pode não ter extraído de maneira efetiva todos os compostos presentes no pinhão.

Em se tratando da farinha de pinhão cru, o extrato aquoso foi o mais eficiente em extrair os compostos fenólicos, seguido do extrato hidroetanólico e etanólico, comportamento este semelhante ao encontrado no *grits*. Entretanto, quando avaliado a atividade antioxidante, pode-se observar esta mesma ordem de efetividade dos solventes na farinha de pinhão cru, porém, no *grits* o extrato hidroetanólico apresentou maior capacidade de remoção do radical DPPH.

O teor de compostos fenólicos totais foi maior que o encontrado por Koehnlein et al (2012) 0,29 e 1,20 g eq. ác. gálico/100g de semente para a semente crua e cozida, respectivamente, utilizando etanol 70% para a extração. Enquanto que a porcentagem de inibição para DPPH obtida foi menor do que a encontrada por Thys e Cunha (2015) com a farinha de pinhão cru (72,71%), cozido (141,04%) e assado (67,33%), entretanto foi utilizando metanol P.A. e acetona 70% para a extração dos compostos. No entanto, a



concentração de compostos fenólicos na planta sofrem influência de fatores ambientais em que a planta se encontrava, além das diferenças

experimentais realizadas.

Koehnlein et al (2012) além de analisar compostos fenólicos totais no pinhão, avaliou a presença de flavonoides, obtendo 0,06 g eq. catequina/100g de semente para o pinhão cru e 0,59 g eq. catequina/100g de semente para o pinhão cozido. E a presença de taninos condensados, obtendo 0,02 e 2,04 g eq. catequina/100g de semente para o pinhão cru e cozido, respectivamente. Além, da quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência dos principais compostos fenólicos encontrados no pinhão, obtendo para ácido gálico 0,36 e 0,82 mg/100 g de semente, para catequina 17,49 e 21,08 mg/100 g de semente e para quercetina 0,07 e 0,69 mg/100 g de semente para o pinhão cru e cozido, respectivamente.

Rockenbach et al (2008) analisando compostos fenólicos totais em bagaço de uva com diferentes solventes extratores, obteve a maior concentração utilizando etanol 50% (7,32 g GAE/100g de peso seco), seguido do etanol 70% (5,86 g GAE/100g de peso seco), etanol 100% (2,73 g GAE/100g de peso seco) e água (1,48 g GAE/100g de peso seco). Vieira et al (2009) estudou o conteúdo de fenólicos totais em resíduos gerados na industrialização da erva mate (pó do mate) de extratos obtidos a partir de diferentes solventes. O extrato preparado com metanol 80% (11,51 g GAE/100g) apresentou a maior quantidade de compostos fenólicos totais, seguido do extrato com etanol 80% (2,8 g GAE/100g) e do extrato com água (1,23 g GAE/100g).

Assim, o melhor solvente extrator é aquele que possui as características físico-químicas que mais se assemelham às características da maioria dos compostos fenólicos presentes nas diferentes amostras avaliadas. Além disso, os alimentos representam uma matriz complexa de diferentes componentes, que podem estabelecer, entre si e com os solventes, inúmeras e diferentes interações (ROCKENBACH et al., 2008).

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processamento do pinhão não influenciou nos teores de proteína, entretanto, os valores de cinzas foram maiores na farinha de pinhão cru. Já a farinha de pinhão cozido apresentou os maiores valores de umidade e lipídeos, e o maior teor de carboidratos foi encontrado no *grits* e na farinha de pinhão cru.

Em relação aos compostos bioativos, a farinha de pinhão cozido apresentou a maior concentração de compostos fenólicos e conseqüentemente a maior atividade antioxidante, com a provável migração destes compostos da casca para a semente durante o cozimento, ou ainda, com a possibilidade que o pinhão utilizado para o preparo da farinha foi triturado juntamente com o embrião.

Já se tratando dos solventes utilizados, os extratos hidroetanólico e aquoso foram os mais eficientes em extrair os compostos bioativos do pinhão, isso possivelmente deve-se a polaridade dos compostos e a sua interação com o solvente.

O processamento do pinhão constitui uma alternativa tecnológica interessante, visto que contém propriedades nutritivas e funcionais, além de ser uma forma de agregar valor ao pinhão e assim auxiliar na preservação das Araucárias.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao IFSC por financiar parte da pesquisa realizada.

REFERÊNCIAS

ALVES, C.Q. DAVID, J.M. de Métodos para Determinação da Atividade Antioxidante *In Vitro* em Substratos Orgânicos. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p.2202-2210, 2010.

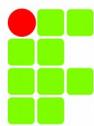
ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos Fenólicos em Alimentos - Uma Breve Revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz** (Impresso), v. 66, p. 01-09, 2007.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**, 16 ed., v.2, Arlington, USA, 2000.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos**: teoria e prática. 5 ed. Viçosa: Editora UFV, 2011, 601p.

BARREIROS, A. et al. Estresse Oxidativo: Relação entre Geração e Espécies Reativas e Defesa do Organismo. **Química nova**, v. 29, n. 1, p. 113, 2006.

BAUMGARTEN, C. E. F. **Araucária-Sobrevivente e Testemunha: em defesa da vida**. 1 ed. p. 206, 2009.



BLIGH, E.G.; DYER, W.J.A. Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, 37:911-917, 1959.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluated Antioxidante Activity. **LWT – Food Science and Technology**, v.28, p.25-30, 1995.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.º 263, de 22 de setembro de 2005 – **Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos**.

CAPELLA, A. C. V. et al. Semente de *Araucaria angustifolia*: Aspectos Morfológicos e Composição Química da Farinha. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**. v. 27, n. 1, 2009.

CARVALHO, A. G. et al. **Isolamento e identificação de compostos fenólicos em folhas de *Eugenia uniflora* L.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013, 44p. 2013.

CARVALHO, M. M. X. D. **Uma Grande Empresa em Meio a Floresta: A História da Devastação da Floresta com Araucária e a Southern Brazil Lumber and Colonization (1870-1970)**. Tese (Doutorado em História). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010, 300p.

CONTO, L. C. et al. Sensory Properties Evaluation of Pine Nut (*Araucaria angustifolia*) Cereal Bars Using Response Surface Methodology. **Chemical Engineering Transactions**, 44:115-120, 2015.

COSTA, F. J. O. G. D. **Avaliação, Caracterização de Pinhão (Sementes de *Araucaria angustifolia*) Nativas do Estado do Paraná e seu Uso em um Produto Alimentício**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014, 146p.

DA COSTA LEITE, D. M. **Avaliação Nutricional da Semente do Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007, 60p.

DAROLT, L. M.; HELM, C. V. Caracterização da Composição Química e Compostos Fenólicos do Pinhão. Anais. In: **Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas**. Colombo: Embrapa Florestas, 2012.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades Antioxidantes de Compostos Fenólicos. **Visão acadêmica**, v. 5, n. 1, 2004.

GAMA, T. M. M. T. B. **Estudo Comparativo dos Aspectos Físico-Químicos do Pinhão Nativo e do Pinhão Proveniente de Processos de Polinização Controlada de *Araucaria Angustifolia* e da Influência do Tratamento Térmico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006, 90p.

Koehnlein, E. A. et al. Antioxidant Activities and Phenolic Compounds of Raw and Cooked Brazilian Pinhão (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **African Journal of Food Science**, v.6 n.21, p. 512-518, 2012.

LUSHCHAK, V. I. Environmentally Induced Oxidative Stress in Aquatic Animals. **Aquatic Toxicology**, v. 101, n. 1, p. 13-30, 2011.

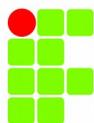
PEREDA, J.A.O. **Tecnologia de Alimentos – Componentes dos alimentos e processos**; v.1. Porto Alegre: Artmed, p.294, 2005.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidants Used in Oils, Fats and Fatty Foods. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

ROCKENBACH, I. I. et al. Influência do Solvente no Conteúdo Total de Polifenóis, Antocianinas e Atividade Antioxidante de Extratos de Bagaço de Uva (*Vitis vinifera*) Variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 238-244, 2008.

SANTOS, A. J.; CORSO, N. M.; MARTIM, G; BITTENCOURT, E. Aspectos Produtivos e Comerciais do Pinhão no Estado do Paraná. **Revista Floresta**. v. 2, n. 32, p. 163-169, 2002.

SCHVEITZER, B. et al. Caracterização Química de Pinhões – Sementes de *Araucária angustifolia* – em diferentes formas de preparo. **Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde**. v.3, n.1, p. 93-104, 2014.



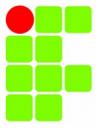
Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. Maringá, 2013.

SOUSA, C. D. M. et al. Fenóis Totais e Atividade Antioxidante de Cinco Plantas Medicinais. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The Fenolic Constituents of *Prunus domestica*. **Journal Science Food Agriculture**. London, v.10, p.135-144, 1959.

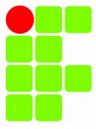
THYS, R. C. S.; CUNHA, M. Avaliação do Tratamento Térmico da Semente do Pinhão no Teor de Amido Resistente e de Compostos Fenólicos de sua Farinha. Anais. **5º Simpósio de Segurança Alimentar. Alimentação e Saúde**. Bento Gonçalves, 2015.

VIEIRA M. A. et al. Análise de Compostos Fenólicos, Metilxantinas, Tanino e Atividade Antioxidante de Resíduo do Processamento da Erva-Mate: Uma Nova Fonte Potencial de Antioxidantes. Anais. **International Workshop–Advances In Cleaner Production**, São Paulo, 2009. p. 1-11.



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA





INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

