

ADRIANA CAMPOS DE VASCONCELLOS CAPELLA

FARINHA DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*):
COMPOSIÇÃO E ESTABILIDADE DO GEL

CURITIBA
2008

ADRIANA CAMPOS DE VASCONCELLOS CAPELLA

FARINHA DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*):

COMPOSIÇÃO E ESTABILIDADE DO GEL

Dissertação apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profª Drª Patrícia T. P. S. Penteado

CURITIBA
2008

Capella, Adriana Campos de Vasconcellos
Farinha de pinhão (*Araucária angustifolia*) : composição e
estabilidade do gel / Adriana Campos de Vasconcellos Capella. –
Curitiba, 2008.
75 f. : il., tabs, grafs.

Orientadora: Patrícia T. P. S. Penteado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos.
Inclui Bibliografia.

1. Farinha de pinhão. 2. Pinheiro do Paraná. I. Penteado, Patrícia
Teixeira Padilha da Silva. II. Título. III Universidade Federal do
Paraná.

CDD 664.7

ADRIANA CAMPOS DE VASCONCELLOS CAPELLA

FARINHA DE PINHÃO: COMPOSIÇÃO E ESTABILIDADE DO GEL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. PATRÍCIA TEIXEIRA PADILHA DA SILVA PENTEADO
Setor de Ciências da Saúde, UFPR



Prof.^a. Dr.^a. GRACE MARIA FERREIRA DE CASTRO WILLE
Setor de Ciências da Saúde, UFPR



Dr.^a. SÔNIA CACHOEIRA STERTZ
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 28 de agosto de 2008

AGRADECIMENTOS

A Deus, por Seu amor, Sua sabedoria e por estar a guiar todos os meus passos!

À minha mãe, Helga Lucia Campos Amaro, por estar sempre ao meu lado, com seus conselhos amorosos, sua coragem e força a qual sempre me sustenta; cuja vida é e para sempre será um exemplo a ser seguido. Obrigada pelos muitos quilos de pinhões que descascamos juntas!

Ao meu irmão Mauricio Amaro de Vasconcellos, por me ensinar a virtude da paciência e a respeitar as pessoas como elas são e não como elas deveriam ser.

Aos meus segundos pais, Irany Jorgina Campos Amaro Soboll e Gunter Soboll por me amarem como sua filha e também pelos muitos quilos de pinhões descascados!

Ao meu noivo, Christian de Camargo Morris, pelo carinho, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

A minha orientadora, Dra. Patrícia Teixeira Padilha da Silva Penteado pela paciência, auxílio às dúvidas e aos problemas que surgiram durante todo o projeto.

A professora Dra. Grace Maria Ferreira de Castro Wille pelas sugestões e estímulos dados ao projeto.

A professora Maria Eugênia Balbi, por ceder seu laboratório de bromatologia, pela ajuda em minhas análises de proteínas, e pelo incentivo.

Ao professor Dr. Henrique Koeller, pelo auxílio com os cálculos de estatística e do uso do programa MSTAT-C.

Ao professor Dr. Giovani Mocelin, pelo auxílio dado no curso de Reologia.

A professora Dra. Diana Thomé Fachin, pelo auxílio com as análises de atividade de água

A amiga Vânia de Cássia da Fonseca, por todas as vezes que precisei de ajuda, pelos reagentes emprestados, e principalmente com o uso do programa STATISTICA.

A técnica Vandelize Gurski Chiampi, pela amizade e companhia.

Ao secretário do programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) Paulo Krainski, pela paciência, pelas conversas e até pelas “broncas” dadas!

Ao PPGTA pelo uso dos equipamentos.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior) pela bolsa de suporte financeiro.

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho!!!

Grandes realizações não são feitas por impulso,
e sim por uma soma de pequenas realizações.

Vincent Van Gogh

RESUMO

A *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze é encontrada na América do Sul, inserida no domínio da Mata Atlântica, conhecida como Floresta Ombrófila Mista. Existem centenas de espécies que coexistem com a araucária. Apenas duas espécies do gênero *Araucaria* vivem na América do Sul: a *Araucaria angustifolia*, no Brasil, Argentina e Paraguai e a *Araucaria araucana*, no Chile e Argentina. Em menos de 100 anos de exploração, essa floresta foi reduzida a 5% de sua área original, e desta, apenas 0,7% pode ser considerada área primitiva. Sua semente, o pinhão, possui boa fonte de amido, proteínas e lipídios. Uma das técnicas de preservação mais antigas utilizadas pelo homem consiste na desidratação dos alimentos. O procedimento de desidratação inviabiliza o desenvolvimento de microrganismos pela redução da taxa de respiração do alimento, deste modo retardando as deteriorações de natureza físico-químicas e enzimáticas. Ao contrário das sementes ortodoxas, a característica recalcitrante do pinhão inviabiliza sua capacidade de germinação após o dessecamento. Portanto, é necessária a busca por formas alternativas de conservação. As sementes de *Araucaria angustifolia* foram analisadas sob quatro condições: cruas frescas, cruas congeladas, cozidas frescas e cozidas congeladas. As amostras foram submetidas à secagem por circulação de ar forçada a 65, 75 e 85°C. Posteriormente, as amostras foram moídas como farinhas. A composição centesimal foi realizada nas sementes e farinhas. Adicionalmente, nas farinhas, foram feitas retrogradação e visualização por microscopia eletrônica de varredura dos grânulos no microscópio Jeol JSM 6360LV. Os resultados mostraram que a farinha de pinhão cozido congelado apresentou maiores perdas em relação aos teores de fibra alimentar e lipídios. Estas alterações foram decorrentes dos tratamentos de cocção, moagem e secagem. As menores perdas foram observadas nas farinhas cruas. Os teores de lipídios foram baixos em todos os tratamentos com menores temperaturas de secagem, aumentando proporcionalmente ao aumento de temperatura. Na retrogradação e sinérese, as farinhas cruas frescas e congeladas apresentaram pouca ou quase nenhuma liberação de água, ao contrário das farinhas cozidas. As farinhas de pinhão oferecem boas fontes de fibras (6,45% na cru fresca a 65°C; 6,71% na cru fresca a 75°C e 7,06% na cru fresca a 85°C), proteínas (3,41% na cozida fresca a 65°C; 3,30% na cozida fresca a 75°C e 3,30% na cozida fresca a 85°C) e lipídios (9,88% na cru fresca a 85°C; 6,86% na cru congelada a 85°C; 7,69% na cozida fresca a 85°C e 7,28% na cozida congelada a 85°C). Sob os aspectos químicos e nutricionais, os resultados indicam uma opção tecnológica para as sementes da *Araucaria angustifolia*.

Palavras-chaves: *Araucaria angustifolia*, pinhão, secagem, desidratação, retrogradação.

ABSTRACT

Araucaria angustifolia (Bertol.) Kuntze is found in the mixed tropical rainforests of South America. There are hundreds of species that coexist with the Araucaria. Only two species of the Araucaria genera are found in South America: *Araucaria angustifolia*, in Brazil, Argentina and Paraguay and *Araucaria araucana*, in Chile and Argentina. In less than 100 years of exploration, the Araucaria forest was reduced to 5% of its original area, of which only 0,7% can be classified as virgin forest. The seeds of *Araucaria angustifolia* are a good source of starch, protein, and lipids. One of man's most ancient food preservation techniques is dehydration. The dehydration process reduces the respiration rate of food, thus preventing microorganisms from developing, which, in turn, delays enzymatic and physical-chemical deterioration. As opposed to orthodox seeds, the recalcitrant feature of *Araucaria angustifolia* seeds renders them sterile when dehydrated. Therefore, alternative forms of food conservation must be found. *Araucaria angustifolia* seeds were analyzed under four conditions: fresh raw, frozen raw, fresh cooked and frozen cooked. Samples were blow-dried at 65, 75 and 85°C and then ground as flour. Chemical composition analysis was performed on the seeds and flour. Additionally, retrogradation and scanning electron microscopy analyses were performed on the flour granules using a Jeol KAL 6360LV microscope. The results showed that the frozen cooked flour lost the largest amounts of fiber and lipids when cooked, dried and ground. It was observed that the raw flour suffered the least changes. Low lipid levels were detected in all samples that were dried at lower temperatures. Lipid levels were found to rise proportionately with temperature increases. Retrogradation results showed that the fresh and frozen flour released hardly any water, as opposed to the cooked flour. The pine seed flour provides a good source of fiber (6.45% in CRF65, 6.71% in CRF75 and 7.06% in CRF85), protein (3.41% in COZF65, 3.30% in COZF75 and 3.30% in COZF85) and lipid (9.88% in CRF85, 6.86% in CRCG85, 7.69% in COZF85 and 7.28% in COZCG85). From a chemical and nutritional aspect, the results provide a technological option for *Araucaria angustifolia* seeds.

Keywords: *Araucaria angustifolia*, pine seeds, drying, dehydration, retrogradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - FLORESTA DE PINHEIROS	4
FIGURA 02 - DISTRIBUIÇÃO DA ARAUCARIACEAE	4
FIGURA 03 - ESTRÓBILOS MASCULINOS E FEMININOS DA ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA	5
FIGURA 04 - ESTÁDIOS DO DESENVOLVIMENTO DA SEMENTE DE PINHÃO; CONSTITUIÇÃO DAS SEMENTES DE GIMNOSPERMAS; PINHÃO CRU (A); PINHÕES CRUS E COZIDOS SEM CASCA (B)	7
FIGURA 05 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DE AMIDO DE DIFERENTES FONTES BOTANICAS	9
FIGURA 06 - ESTRUTURAS DA AMIOSE E AMILOPECTINA	10
FIGURA 07 - CONFORMAÇÃO EM HELICE DOS COMPONENTES DO AMIDO - AMIOSE E AMILOPECTINA.....	12
FIGURA 08 - FASES DA GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA	13
FIGURA 09 - ESTADOS FÍSICOS DO AMIDO NATIVO.....	16
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE DECISÕES PARA PRODUÇÕES EM BATELADA.....	19
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE DECISÕES PARA PROCESSOS CONTÍNUOS.....	20
FIGURA 12 - DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA.....	21
FIGURA 13 - VELOCIDADE DE REAÇÕES QUÍMICO-ENZIMÁTICO E MICROBIOLÓGICO.....	23
FIGURA 14 - RELAÇÃO ENTRE ATIVIDADE DE ÁGUA (AW) E TEOR DE ÁGUA PARA ALGUNS ALIMENTOS A 20°C	24
FIGURA 15 - SEMENTES DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA.....	28
FIGURA 16 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DA FARINHA.....	30
FIGURA 17 - ETAPAS DE ELABORAÇÃO DO GEL DE FARINHAS DE PINHÃO	32
FIGURA 18 - CURVA DE SECAGEM DO PINHÃO FRESCO CRU	39
FIGURA 19 - CURVA DE SECAGEM DO PINHÃO CONGELADO CRU	39
FIGURA 20 - CURVA DE SECAGEM DO PINHÃO COZIDO FRESCO	40
FIGURA 21 - CURVA DE SECAGEM DO PINHÃO COZIDO CONGELADO	41
FIGURA 22 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO CRF SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA.....	44
FIGURA 23 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO COZF SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA.....	45
FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO CRCG SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA.....	45
FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO COZCG SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA	46
FIGURA 26 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 65°C ...	47
FIGURA 27 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 75°C ...	48
FIGURA 28 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 85°C ...	49

FIGURA 29 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF65 E COZF65.....	59
FIGURA 30 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF75 E COZF75.....	60
FIGURA 31 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF85 E COZF85.....	60
FIGURA 32 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG65 E COZCG65.....	61
FIGURA 33 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG75 E COZCG75.....	61
FIGURA 34 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG85 E COZCG85.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA SEMENTE DE <i>ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA</i>	8
TABELA 02 - AMIOSE E AMILOPECTINA DE DIFERENTES FONTES BOTANICAS	14
TABELA 03 - ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE DE ALIMENTOS	24
TABELA 04 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES TIPOS DE FARINHA.....	26
TABELA 05 - LIMITES ESTABELECIDOS POR BRASIL (2005) PARA AMIDOS	26
TABELA 06 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/%) DA SEMENTE DE <i>ARAUCARIA</i> <i>ANGUSTIFOLIA</i> SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS	34
TABELA 07 - VALORES DA CODIFICAÇÃO UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL ...	42
TABELA 08 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PREVISTOS PELO MSR PARA MODELO SEM INTERAÇÃO E EQUAÇÕES PREVISTAS PARA OS PINHÕES.....	42
TABELA 09 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO CRF ..	43
TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO COZF	43
TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO CRCG	43
TABELA 12 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO COZCG.....	43
TABELA 13 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/%) DAS FARINHAS DOS PINHÕES SUBMETIDOS AOS DIFERENTES TRATAMENTOS E TEMPERATURAS DE SECAGEM DURANTE 5 HORAS	50
TABELA 14 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE FARINHAS COMERCIAIS.....	52
TABELA 15 - ATIVIDADE DE AGUA E UMIDADE DAS FARINHAS DE PINHÃO E COMERCIAIS	53
TABELA 16 - TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO (°C) DAS FARINHAS DE <i>ARAUCARIA</i> <i>ANGUSTIFOLIA</i> E DE MANDIOCA E MILHO COMERCIAIS	55
TABELA 17 - SNERESE ⁽¹⁾ DOS GÉIS DE FARINHA DE PINHÃO E DE MILHO E MANDIOCA.....	57

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - TAXONOMIA DA <i>ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA</i>	4
QUADRO 2 - TIPOS DE SECADORES MAIS ADEQUADOS NA DESIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS..	18
QUADRO 3 – FÓRMULA PARA CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA (A_w).....	22

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

m	- metro
cm	- centímetro
h	- hora
min	- minuto
m/s	- metros por segundo
α	- alfa
>	- maior que
<	- menor que
UR	- umidade relativa ambiente
P	- pressão parcial da água contida no substrato
Po	- pressão de vapor da água pura na mesma temperatura
DAP	- diâmetro a altura do peito
kg	- quilograma
%	- porcentagem
μm	- micrometro (10^{-6} m)
$^{\circ}\text{C}$	- grau Celsius
pH	- potencial hidrogeniônico
aw	- atividade de água
d.C	- depois de Cristo
mesh	- abertura da malha
$^{\circ}\text{Bé}$	- grau Baumé
PVC	- poli (cloreto) de vinila
CRF	- semente de <i>Araucaria angustifolia in natura</i>
CRCG	- semente de <i>Araucaria angustifolia</i> crua congelada
COZF	- semente de <i>Araucaria angustifolia</i> fresca cozida
COZCG	- semente de <i>Araucaria angustifolia</i> cozida congelada
CRF65	- farinha de pinhão crua desidratada a 65°C
CRF75	- farinha de pinhão crua desidratada a 75°C
CRF85	- farinha de pinhão crua desidratada a 85°C
CRCG65	- farinha de pinhão crua congelada desidratada a 65°C
CRCG75	- farinha de pinhão crua congelada desidratada a 75°C
CRCG85	- farinha de pinhão crua congelada desidratada a 85°C
COZF65	- farinha de pinhão cozida fresca desidratada a 65°C
COZF75	- farinha de pinhão cozida fresca desidratada a 75°C
COZF85	- farinha de pinhão cozida fresca desidratada a 85°C
COZCG65	- farinha de pinhão cozida congelada desidratada a 65°C
COZCG75	- farinha de pinhão cozida congelada desidratada a 75°C
COZCG85	- farinha de pinhão cozida congelada desidratada a 85°C
R^2	- coeficiente de determinação
QM	- quadrado médio
SQ	- soma dos quadrados
GL	- graus de liberdade
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IAL	- Instituto Adolfo Lutz
AOAC	- Association of Official Analytical Chemists

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral.....	2
1.2 Objetivos Específicos.....	2
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 ARAUCÁRIA.....	3
2.2 PINHÃO.....	6
2.3 AMIDOS.....	9
2.3.1 Amilose e Amilopectina.....	10
2.3.2 Gelatinização	13
2.3.3 Geleificação	15
2.4 SECAGEM.....	17
2.4.1 Curva de Secagem	20
2.4.2 Umidade e Atividade de Água.....	22
2.5 FARINHAS E AMIDOS	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 MATERIAIS	28
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEMENTE DA ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA	28
3.3 PREPARAÇÕES DAS FARINHAS	29
3.3.1 Curvas de Secagem	29
3.3.2 Elaboração da Farinha.....	29
3.4 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS	30
3.5 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DOS GÉIS	32
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA MATÉRIA-PRIMA.....	34
4.2 ALTERAÇÕES DA COMPOSIÇÃO DAS SEMENTES.....	37
4.3 SECAGEM.....	37
4.3.1 Curvas de Secagem dos pinhões da <i>Araucaria angustifolia</i>	38
4.3.2 Ajustes das Respostas obtidas por Modelos de Superfície de Resposta	41
4.4 CINÉTICA DE SECAGEM DOS PINHÕES	46
4.5 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS FARINHAS DE PINHÃO	49
4.6 ATIVIDADE DE ÁGUA (AW) DAS FARINHAS DE PINHÃO.....	53

4.7 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DOS GÉIS	54
4.7.1 Temperatura de Gelatinização	55
4.7.2 Retrogradação e Sinerese	56
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	59
5 CONCLUSÕES	63
REFERENCIAS	66
APÊNDICE	74

1 INTRODUÇÃO

A *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze é uma espécie vegetal encontrada na América do Sul, inserida no domínio da Mata Atlântica a qual é conhecida como floresta de pinheiros, pinhais, mata de araucárias, e nomeada Floresta Ombrófila Mista. Ocorre em locais de grandes altitudes, entre 500 e 1500 m, com temperatura anual média de 11,5 a 21 °C. Apenas duas espécies do gênero *Araucária* vivem na América do Sul: a *Araucaria angustifolia*, encontrada no Brasil, Argentina e parte do Paraguai; a *Araucaria araucana* (Mol.) C. Koch que ocupa regiões do Chile e também da Argentina (KOCH e CORREIA, 2002).

A derrubada da *Araucaria angustifolia* de forma predatória para o uso exclusivo da madeira teve como conseqüência um desmatamento acelerado, com perda das árvores matrizes que hoje correm perigo de extinção, pois o que sobrou foram os exemplares geneticamente mais fracos da espécie, quando comparados com os remanescentes primários (JARDIM DE FLORES, 2000; CAMPALINI, 2004).

A *Araucaria angustifolia* já cobriu 40% das árvores existentes da Floresta Ombrófila Mista. Em menos de 100 anos foi reduzida a 5% de sua área original, e desta apenas 0,7% pode ser considerada área primitiva. Matrizes importantes foram ao chão, sem qualquer preocupação com a renovação natural da mata, deixando para trás apenas os indivíduos inferiores, remanescentes com dimensões reduzidas, isoladas e com alterações estruturais.

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore útil, pois tudo nela é aproveitável, desde a amêndoa no interior dos pinhões, até a resina que, quando destilada fornece alcatrão, óleos diversos, terebentina e breu, os quais possuem variadas aplicações industriais (JARDIM DE FLORES, 2000). As sementes da *Araucaria angustifolia* possuem cor marrom avermelhada e sua polpa, a parte comestível, é rica em amido, proteínas e lipídios, cujos teores variam de acordo com o estágio de desenvolvimento das sementes (FERNANDEZ, 2003). Segundo Borda e Stehmann (2007), o pinhão é constituído pelo óvulo maduro que contém um embrião, sendo o óvulo envolvido por uma folha modificada (bráctea), constituída pelo tegumento (casca) com um micrópilo (pequena abertura).

As pesquisas científicas têm contribuído para o desenvolvimento de novas tecnologias, produtos e ingredientes na indústria de alimentos (SBRT, 2005). Alguns

estudos sobre a semente de *Araucaria angustifolia* tem sido registradas por seu amido ser mais escuro do que os de milho e trigo devido à presença de fosfato e fenóis e a oxidação do ácido cenólico (CORDENUNSI, 2004). O uso culinário da farinha de pinhão foi objeto de estudo por Lima (2006), na formulação de pães e broas. A casca do pinhão também foi pesquisada como retentora de cor para limpeza da água em efluentes (GUARDA, 2006).

O presente trabalho buscou agregar valor à semente da *Araucaria angustifolia*. A utilização das sementes sob a forma de farinha é uma opção tecnológica de aproveitamento da matéria prima, e como fonte nutricional para possíveis formulações de produtos alimentícios. A característica recalcitrante da semente da araucária compromete sua viabilidade em secagens como as que são feitas em grãos de milho, arroz, feijão, entre outros (FONSECA, 2003).

1.1 Objetivo Geral

Investigar o comportamento da farinha de pinhão quanto à retrogradação e sinérese em diferentes condições de processamento.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a semente da *Araucaria angustifolia* matéria sob os aspectos físico-químicos;
- Elaborar farinhas de pinhão submetidas a diferentes tratamentos;
- Selecionar a temperatura adequada para secagem de acordo com as menores alterações decorrentes do processamento das farinhas;
- Avaliar a estabilidade do gel frente à presença de açúcar, ácido e gordura;
- Avaliar a estabilidade do gel de farinha selecionada durante armazenagem por 7 dias.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ARAUCÁRIA

A *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze, ilustrada na figura 1, é uma espécie vegetal encontrada na América do Sul, inserida no domínio da Mata Atlântica a qual é conhecida como floresta de pinheiros, pinhais, mata de araucárias, e nomeada Floresta Ombrófila Mista. A palavra *ombrófila* indica uma floresta com araucárias em região onde ocorrem chuvas bem distribuídas ao longo do ano; já a expressão *mista* se refere ao encontro de duas floras bem distintas: temperada austro-brasileira e tropical afro-brasileira. A posição dos pinheiros na floresta está situada bem acima das outras espécies, evidenciando a necessidade da araucária em receber sol na fase adulta (KOCH e CORREIA, 2002).

A Floresta Ombrófila Mista possui centenas de espécies associadas à araucária e se caracteriza por possuir três níveis. O nível mais alto (50 m) é composto pelas copas das araucárias mais antigas que permitem captar considerável quantidade de luz. O nível intermediário (30 m) é formado por espécies da família *Lauraceae* e *Ocotea*; e o nível mais baixo, composto por espécies da família *Myrtaceae* (1 a 7 m) e gêneros *Ilex* (15 m). Segundo IPEF(2003) e Sousa (2006), dentre as espécies associadas a *Araucaria angustifolia* e de interesse econômico destacam-se a erva-mate (família *Aquifoliaceae*; gênero *Ilex paraguariensis*), a imbuia (família *Lauraceae*; gênero *Ocotea porosa*) e o pinheirinho-bravo (família *Podocarpaceae*; gênero *Podocarpus lambertii*).

A *Araucaria angustifolia* pertence à família *Araucariaceae* (Quadro 1), distribuída em três gêneros, com características distintas, *Araucaria*, *Aghathis* e o monotípico *Wollemia*. Entre os gêneros *Aghathis* e *Araucaria*, as principais diferenças estão nas folhas e na organização das sementes. O primeiro possui sementes livres de escamas e folhas maiores, distantes umas das outras e com pecíolos (pequenas hastes) ligados aos galhos. A segunda tem as sementes presas à escama matriz, que forma a pinha, possui folhas menores diretamente ligadas aos galhos e mais ou menos imbricadas, ou seja, cada uma delas é coberta parcialmente pela anterior e que cobre parte da folha subsequente (KOCH e CORREIA, 2002).

TAXONOMIA	
REINO	Vegetal
ORDEM	Coniferae
CLASSE	Coniferopsida
FAMÍLIA	Araucariaceae
DIVISÃO	Gymnospermae
ESPECIE	<i>Araucaria angustifolia</i> (Bertoloni) Otto Kuntze.
NOME COMUM	Pinheiro-do-Paraná, Pinheiro-Brasileiro, Brazilian Pine
ESPÉCIES	<i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria araucana</i>

QUADRO 1 - TAXONOMIA DA *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*

FONTE: IPEF (2003)

Segundo Reintz e Klein (1966) e BRDE (2005), existe nove variedades de *Araucaria angustifolia*: *elegans*, *sancti josephi*, *angustifolia*, *caiova*, *indehiscens*, *nigra*, *striata*, *semi-alba* e *alba*. As diferenças entre elas estão na coloração dos pinhões, época de amadurecimento e, em alguns casos, na forma das flores e ramos. Apenas duas espécies do gênero *Araucaria* vivem na América do Sul: a *Araucaria angustifolia*, encontrada no Brasil, Argentina e parte do Paraguai; e a *Araucaria araucana* (Mol.) C. Koch que ocupa regiões do Chile e também da Argentina. As demais espécies *Aghathis* e *Wollemia* são encontradas na área do Pacífico Meridional, Austrália, Papua Nova Guiné, Nova Caledônia, Vanuatu e Ilha Norfolk (Figura 2).



FIGURA 1 - FLORESTA DE PINHEIROS
FONTE: FLICKR (2005)

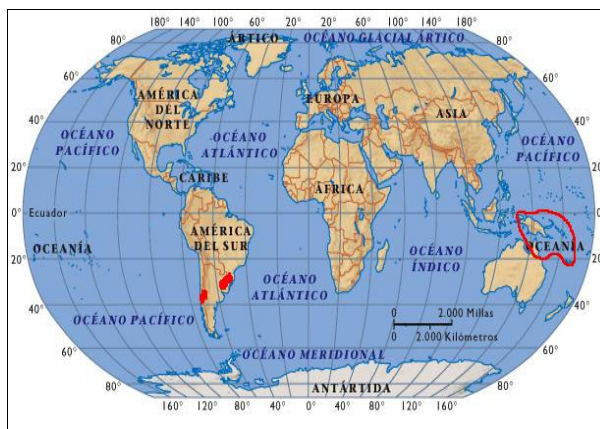


FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DA ARAUCARIACEAE
FONTE: adaptado de HOLT; RINEHART; WINSTON (2006)

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore alta com copa de formato de cálice, de tronco reto e quase cilíndrico, com altura variando entre 30 e 50 m e diâmetro à altura do peito (DAP) de 50 cm, alcança melhor desenvolvimento a partir dos 30 anos de idade (BRDE, 2005). A copa do pinheiro sofre alterações ao longo de sua

vida, da forma piramidal na fase jovem, passando a ter copa umbeliforme na fase adulta, e na medida em que vai se tornando senil, a copa adquire a forma de cálice (EMBRAPA, 2003).

Uma araucária vive, em média, entre 200 e 300 anos, cuja idade é calculada a partir dos anéis de crescimento formados no tronco. A *Araucaria angustifolia* é uma planta dióica que possui árvores masculinas e femininas separadas. Quando as árvores atingem a idade reprodutiva, os estróbilos femininos desenvolvem-se formando as pinhas e os masculinos dão origem aos pendões (ou mingotes), que caem ao solo após liberarem o pólen (Figura 3). Possuem um longo ciclo reprodutivo, sendo que a primeira flora pode ocorrer antes dos 20 anos de idade nas populações naturais e antes dos 15 anos quando cultivadas isoladamente.

A polinização ocorre nos meses de agosto a dezembro, é realizada principalmente pelo vento, e após dois anos as pinhas amadurecem. Uma árvore feminina produz anualmente em média de 80 pinhas, com cada pinha pesando entre 0,61 kg e 4,1 kg, produzindo pelo menos 90 pinhões, de peso médio de 9 g a unidade (MATTOS, 1994; BRDE, 2005).

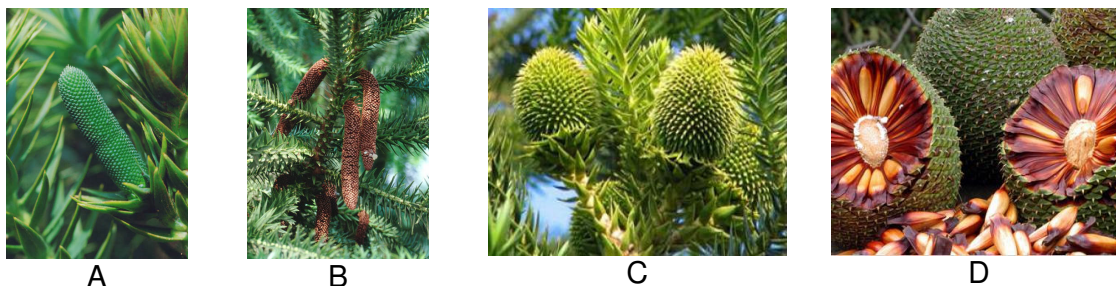


FIGURA 3 - ESTRÓBILOS MASCULINOS E FEMININOS DA ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA
 FONTE: BOTANICAL GARDEN (2004), VIEIRA (2006)
 NOTA: (A) pendão jovem; (B) pendão maduro; (C) pinha jovem (D) pinha madura

Por ser tratar de uma espécie dióica, a *Araucaria angustifolia* está sujeita a fatores ambientais, como a distribuição espacial e padrão de distribuição do pólen, porque, se esta proporção não for balanceada, há chances do aumento da deriva genética (BRDE, 2005).

O desmatamento acelerado da *Araucaria angustifolia* traz como consequência a perda de mais de 50% da variabilidade genética da *Araucaria angustifolia*, quando se comparam os remanescentes primários com os das áreas exploradas. Segundo o biólogo João de Deus Medeiros, diretor do Centro de

Ciências Biológicas da UFSC, será necessário achar indivíduos superiores para funcionar como matrizes e usar técnicas de biotecnologia para recuperar as áreas (CAMPALINI, 2004).

A clonagem das araucárias é uma ferramenta que pode vir a ajudar na multiplicação dos melhores indivíduos. Desde 1986, pesquisas nesse sentido têm sido desenvolvidas pelo agrônomo Dr. Flávio Zanette, do Departamento de Fitotecnia do Setor de Ciências Agrárias da UFPR.

Em 1989, a primeira muda de *Araucaria angustifolia* foi produzida e modificada em laboratório a partir de experiências realizadas pela UFPR. Foram espalhadas 20 mudas clonadas de araucária nos estados do Paraná e de Santa Catarina. Segundo o Dr. Zanette (2001), houve a frutificação (maturidade) da primeira *Araucaria angustifolia* clonada, com 11 anos de idade, 30 cm de diâmetro e 9 m de altura naquela plantada em Criciúma (SC). Em 2004, o primeiro pinheiro macho clonado em 1988 e plantado no Parque Cachoeira, em Araucária (PR), floresceu. Com esses dois clones (macho e fêmea), foi possível fechar o ciclo reprodutivo da espécie; contudo entre a formação do botão, a polinização e o amadurecimento do pinhão ainda é preciso esperar cerca de dois anos e meio. O Dr. Zanette (2003) acrescenta que, com as plantas clonadas reproduzindo, a última fase da pesquisa consiste em fazer cruzamentos dirigidos para melhorar os descendentes como com o pólen colhido em Lages (SC) e levado para cruzar com o pinheiro-fêmea em Curitiba, sem interferência do vento (FAPESP, 2007).

2.2 PINHÃO

A *Araucaria angustifolia* é uma gimnosperma (gymnos = nú; sperma = semente), cujos frutos, as pinhas, contêm cerca de 100 sementes. As sementes da *A.angustifolia* são conhecidas como pinhões. Sua casca possui cor marrom avermelhada e a polpa, a parte comestível, é muito dura quando crua; de maneira a necessitar de um processo de abrandamento de sua textura para permitir o consumo. Devido ao alto valor nutritivo, além de ser componente da alimentação da fauna silvestre, é muitas vezes empregado na alimentação de animais.

A semente é constituída pelo óvulo maduro que contém um embrião. Segundo Borda e Stehmann (2007), o óvulo é envolvido por uma folha modificada

(bráctea), constituída pelo tegumento (casca) com um micrópilo (pequena abertura), pelo megasporângio (núcleo que serve de alimento nos primeiros estádios da germinação) e pelo megásporo (embrião). A *Araucaria angustifolia* possui um período de desenvolvimento da semente de seis meses, do estágio pró-embrionário até a semente madura, o que corresponde aos meses de dezembro a maio (FERNANDEZ, 2003). A figura 4 ilustra, no sentido horário, a semente do pinhão com seus estádios de desenvolvimento e, na visão do corte longitudinal, sua constituição.

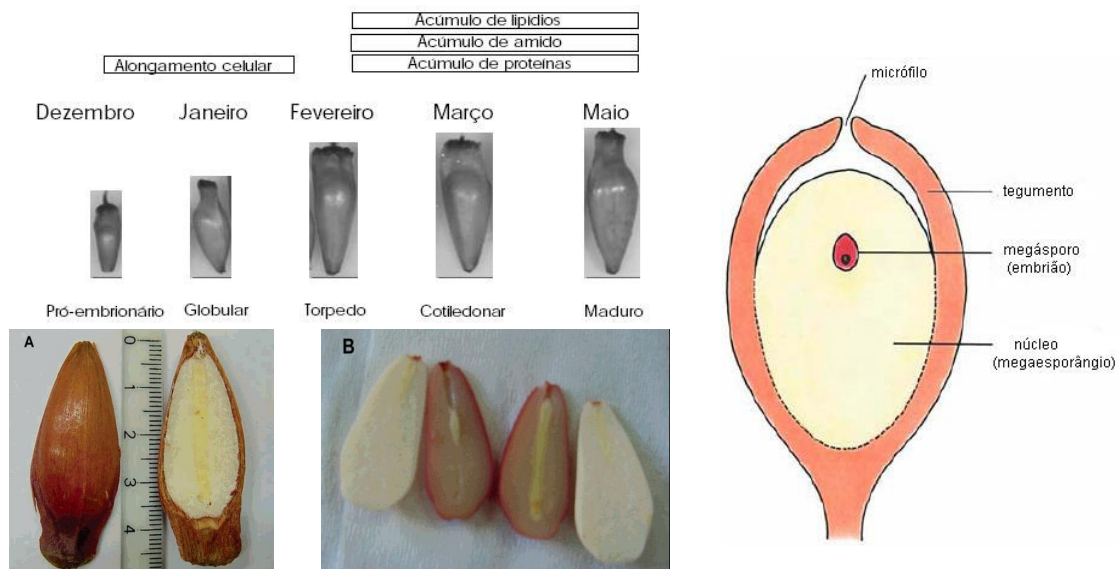


FIGURA 4 - ESTÁDIOS DO DESENVOLVIMENTO DA SEMENTE DE PINHÃO; CONSTITUIÇÃO DAS SEMENTES DE GIMNOSPERMAS; PINHÃO CRU (A); PINHÕES CRUS E COZIDOS SEM CASCA (B)

FONTE: FERNANDEZ (2003); CORDENUNSI (2004); BORDA e STEHMANN (2007).

Embora a principal fonte de reserva das sementes da *Araucaria angustifolia* seja o amido, proteínas e lipídios também são importantes, os quais variam de acordo com o estágio de desenvolvimento da semente.

Os estudos realizados por Fernandez (2003) mostram que o acúmulo de proteínas, lipídios e amido ocorrem com a desidratação da semente nas etapas finais de maturação, que correspondem aos períodos torpedo e cotiledonar, nos meses de abril a maio, quando os teores de proteínas podem variar em até 15%. Outros fatores que também podem contribuir são a composição do solo e clima.

Os altos teores de umidade e a presença significativa de substratos (como amido, lipídios e proteínas) contribuem para a ocorrência da broca *Laspeyresia sp*

(RAMOS; BIANCHETTI, 1990) e o ataque de fungos nos pinhões, por *Colletotrichum sp*, *Pestalotia sp*, *Fusarium sp*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium sp* e *Trichoderma sp*, que comprometem a viabilidade do fruto. A incidência desses microorganismos é maior em pinhões com casca do que sem casca, e constituem um dos principais fatores prejudiciais à conservação de sementes recalcitrantes (FONSECA, 2003).

Na tabela 1 estão listados os valores da composição centesimal do pinhão cru e cozido descritos por vários autores.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA SEMENTE DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*

Composição Centesimal (g/%)	CORDENUNSI (2004)		GAMA (2006)		WOSIACKI (1985)	TACO (2006)
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Umidade	49,50	50,35	50,99	45,74	38,10	51,00
Cinzas	1,60	1,41	3,15	2,24	nd	1,80
Proteínas	3,57	3,31	8,51	7,66	5,00	4,00
Lipídios	1,26	1,26	1,08	2,93	1,80	1,00
Fibra Alimentar	5,00	5,72	15,70	17,34	nd	15,60
Amido	38,28	34,48	nd	nd	nd	43,00
Amido Resistente	nd	3,27	nd	nd	nd	nd
Açúcares Solúveis	2,43	0,64	nd	nd	nd	nd
Amilose	29,60	nd	nd	nd	nd	nd

FONTE: WOSIACKI (1985); CORDENUNSI (2004); GAMA (2006); TACO (2006)

NOTA: nd = valor não determinado

Como regra geral, a maior parte das sementes pode ser armazenada durante um período mais longo quando estão secas, tolerando secagem abaixo de 10% de umidade, sendo chamadas de sementes ortodoxas. Contudo há exceções de sementes que resistem ao armazenamento independente do tratamento que lhes é dado, por este motivo sendo denominadas sementes recalcitrantes. Exemplos deste tipo são as sementes de importância industrial (seringueira, cacaueteiro), florestal (araucária, ingá andiroba) e frutífera (abacateiro, mangueira, jaqueira, citros) que são disseminadas com graus elevados de umidade, em meios úmidos ou durante a estação chuvosa, reduzindo a possibilidade de desidratação ou de germinação das sementes na estação seca.

De acordo com Lima (2006), o uso culinário da farinha de pinhão tem sido objeto de estudo, assim como caracterizações físico-químicas da semente e o isolamento do amido. A farinha de pinhão, composta basicamente de amido, foi testada no preparo de broas, pirões, tortas, pães, bolos, sopas e croquetes, por substituição integral ou parcial da farinha de trigo. Na formulação de pães, por

exemplo, a farinha de pinhão foi avaliada substituindo a farinha de trigo comum nas concentrações 12%, 18% e 24% (LIMA, 2006).

Cladera-Olivera (2005) também tratou sobre as melhores condições de processamento e armazenamento de pinhão e sobre a possibilidade de produção de novos produtos a base de pinhão, tais como mistura para sopa, suflê, mistura em pó para bolo e biscoitos.

2.3 AMIDOS

O amido é composto por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo alfa numa mistura de dois polímeros, amilose e amilopectina. O amido é encontrado em sementes e tubérculos do reino vegetal, onde desempenha a função de reserva nutricional. É um composto inodoro, insípido, insolúvel na água fria, mas que em água fervente forma uma pasta gelatinosa de propriedade adesiva.

O grânulo de amido (Figura 5) quando observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) aparenta ser uma massa homogênea, que depende da estrutura do amido e a qual dependerá de sua origem botânica, diferindo no tamanho e simetria.

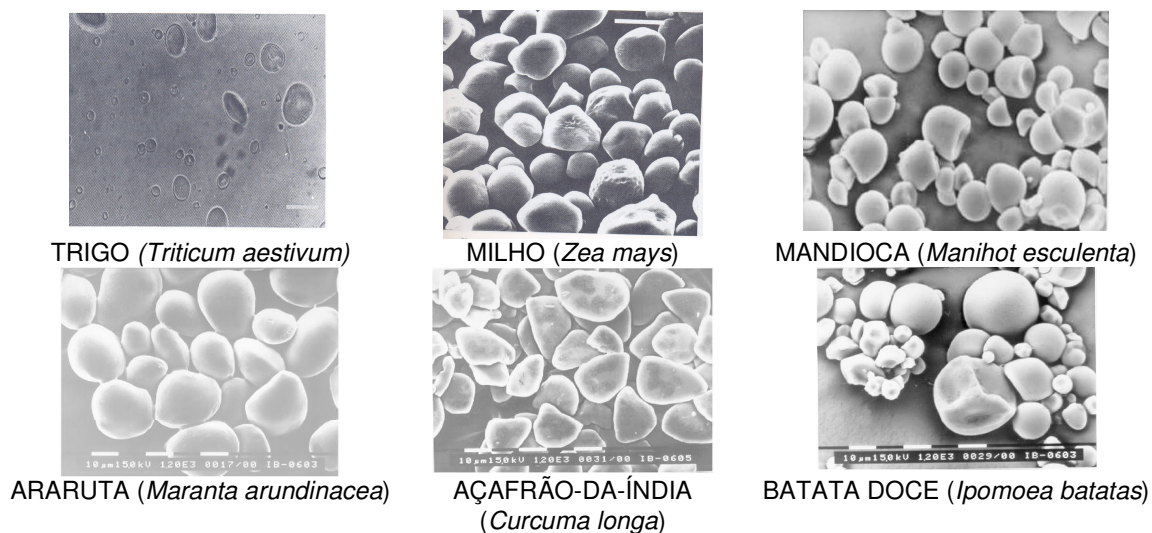


FIGURA 5 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DE AMIDO DE DIFERENTES FONTES BOTANICAS

FONTE: HOSENEY (1991); ABAM (2003).

As formas encontradas no amido de trigo possuem forma lenticular, com diâmetro entre 13 e 19 μm ; a mandioca assemelha-se a esferas côncavo-convexo, com diâmetros de 12 μm ; o milho e a batata-doce possuem diâmetros semelhantes entre 10 e 15 μm , sendo que o milho possui o formato redondo/poligonal e a batata-doce é esférica; a araruta é elipsóide com diâmetro de 7 a 10 μm e o açafrão é poligonal com 10 a 20 μm de diâmetro (ABAM, 2003).

2.3.1 Amilose e Amilopectina

Estruturalmente, a amilose e amilopectina são consideradas homopolímeros (Figura 6), sendo constituídas apenas por unidades de glicose, que diferem no tipo de ligação; $\alpha(1,4)$ e $\alpha(1,6)$. A maioria dos amidos contém uma proporção de 20% a 30% amilose e 70% a 80% amilopectina, mas é variável conforme a origem botânica (MATSUGUMA, 2006).

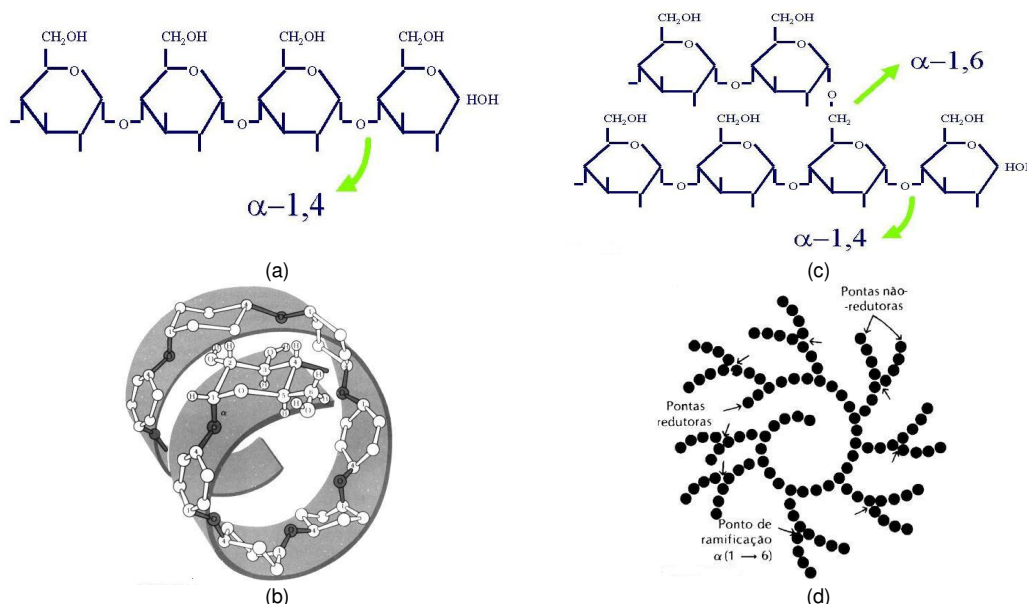


FIGURA 6 - ESTRUTURAS DA AMILOSE E AMILOPECTINA

FONTE: UFBA (2004).

NOTA: (a) estrutura linear da amilose; (b) estrutura espacial da amilose; (c) estrutura linear amilopectina; (d) estrutura espacial amilopectina.

O reconhecimento do tipo de ligação é importante na definição das propriedades dos amidos como, por exemplo, as ligações glicosídicas do tipo α

(alfa), que em conjunto formam uma hélice com o interior hidrofóbico, devido à conformação das unidades de glicose.

A amilose é um polímero formado por unidades de glicose unidas entre si por ligações $\alpha(1,4)$, com peso molecular aproximado de $1,5 \times 10^5 - 10^6$ e tamanho médio da cadeia de 10^3 unidades de glicose. A amilose é geralmente considerada um polímero linear, confirmado para uma grande parte dela, contudo, as ramificações da amilose são tão escassas e separadas por grandes distâncias (0,3-0,5% do total), que pode ser considerada como uma entidade sem ramificação. As cadeias da amilose possuem uma estrutura helicoidal com as hidroxilas voltadas para o exterior, sendo por isso responsável pelo processo de adsorção de água e pela formação de géis por pontes de hidrogênio (ABAM, 2003).

A amilopectina é um polímero altamente ramificado formado por unidades de glicose unidas entre si por ligações $\alpha(1,4)$ e $\alpha(1,6)$ nas ramificações, cujo comprimento varia entre 20 e 30 moléculas de glicose, com peso molecular da ordem de 50 a 500×10^6 (MATSUGUMA, 2006). A amilopectina forma duplas hélices curtas a partir dos pontos de ramificação $\alpha(1,6)$. A organização das hélices é que define os tipos cristalinos.

A figura 7 ilustra a diferença entre as conformações encontradas na amilose e amilopectina. Quando as hélices formadas são vistas pela parte superior, percebe-se que na amilose, a hélice simples possui uma cavidade oca no centro o que não ocorre na amilopectina, pois a formação das duplas hélices torna a estrutura mais densa e compacta, diminuindo a entrada de moléculas, sendo por isso, mais resistente ao processo de hidrólise. As duplas hélices da amilopectina são responsáveis pela cristalinidade (ABAM, 2003).

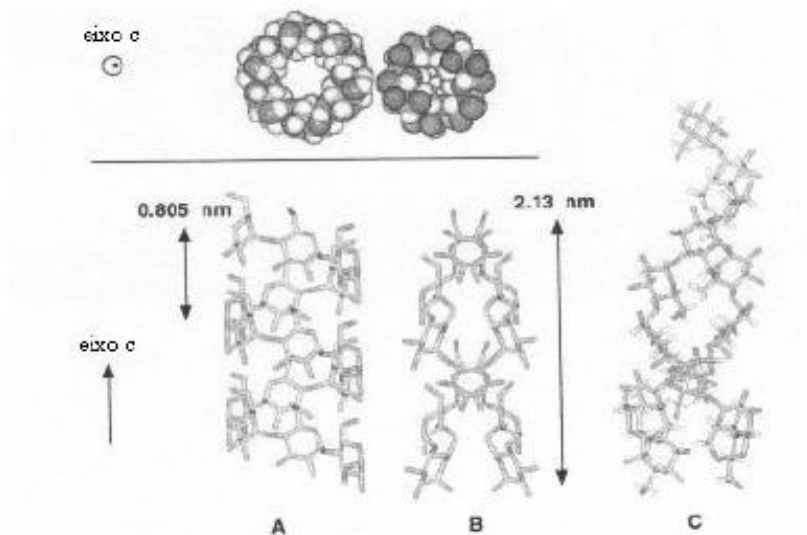


FIGURA 7 - CONFORMAÇÃO EM HELICE DOS COMPONENTES DO AMIDO - AMILOSE E AMILOPECTINA
 FONTE: ABAM (2003).

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva a formação de deposições mais ou menos densas, relacionadas à cristalinidade, principalmente pelas duplas hélices e pelo grau de hidratação. Quanto maior a hidratação, mais escura é a camada. Camadas escuras e claras podem ser identificadas nos grânulos, apresentando diferentes índices de refração (birrefringência), podendo ser identificados por uma cruz (Cruz de Malta), quando observados sob luz polarizada (ABAM, 2003).

A natureza linear da amilose lhe confere propriedades únicas tais como: capacidade de formar complexos com iodo, álcoois ou ácidos orgânicos, por formação de complexos de inclusão helicoidal com as cadeias hidrofóbicas voltadas para o interior da hélice. A natureza linear de grande extensão da amilose é também responsável pela tendência de associação consigo mesma – retrogradação, termo utilizado para descrever a cristalização em géis de amido (HOSENEY, 1991).

As duplas hélices formadas na parte linear da amilopectina associam-se aos pares, unidas por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals para formar estruturas que podem ser identificadas por difração de raio-X. Amilopectinas, com grande quantidade de cadeias curtas, menor massa molar, possuem difrações de raio-X do tipo A (alta cristalinidade), típicas de cereais, como o milho e trigo. Amilopectinas, com grande quantidade de cadeias longas, maior massa molar,

possuem padrão B (baixa cristalinidade). Há também o padrão C, que é uma mistura dos padrões A e B, geralmente encontrado em leguminosas (PERONI, 2003).

2.3.2 Gelatinização

Na gelatinização ocorrem mudanças irreversíveis nas propriedades do amido, tais como inchamento dos grânulos, fusão dos cristais iniciais, perda de birrefringência e solubilização do amido. O amido granular é resistente ao processo de hidrólise químico ou enzimático, pois as duplas hélices formadas pela amilopectina formam uma estrutura densa que impede a entrada de moléculas (CARVALHO, 2006). Na figura 8 estão ilustrações do comportamento dos grânulos de amido durante a gelatinização.

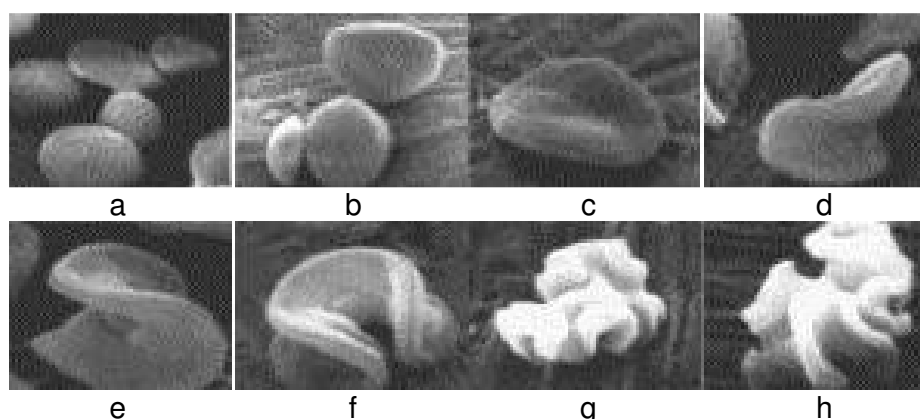


FIGURA 8 - FASES DA GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA
 FONTE: FIOS (2006).

Em (a) e (b) os grânulos de amido incham cerca de 10 -15% quando em contato com água fria. Nesta situação a água entra nas zonas amorfas do grânulo – menos densa, mais hidratada, não-birrefringente, ou seja, mais susceptível as modificações químico-enzimáticas. Este tipo de inchamento é reversível por secagem e a viscosidade não se altera, pois quando a água penetra na zona amorfa, forma ligações por ponte de hidrogênio com os grupos hidrófilos livres da molécula do amido. Apesar dessas ligações serem fracas, sua grande quantidade impede a dissolução das moléculas da água (ABAM, 2003; FIOS, 2006). Em (c), (d) e (e) a suspensão aquosa de amido está sendo aquecida, ou seja, submetida a certo nível de energia. A região central do interior dos grânulos, por ser amorfa, é a que

desorganiza primeiro, por isso a maior sensibilidade ao aquecimento. As ligações fracas nas áreas amorfas – que estão entre as micelas cristalinas - se dissociam, ocorrendo assim uma expansão e hidratação que forma uma rede débil de moléculas, mantida unida pelas micelas cristalinas ainda existentes. Nesta condição a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece resultando em perda da birrefringência e aumento da viscosidade. As regiões amorfas podem ser definidas como *promotoras* da gelatinização de regiões cristalinas do amido (ABAM, 2003).

Nas etapas (g) e (h), o grânulo perde por completo sua forma com o aumento da temperatura, tendo como conseqüência a solubilização do amido, transformando-se em um hidrogel uniforme (FIOS, 2006). A energia necessária para a ruptura da ordem molecular difere para amidos de diferentes fontes botânicas; e mesmo para os amidos de mesma fonte botânica, de maneira que os grânulos não têm exatamente uma temperatura de gelatinização, sendo por isso denominada de *faixa de gelatinização*, num intervalo que pode variar de 5 até 15°C. A tabela 2 mostra a composição e a faixa de gelatinização de alguns amidos mais comuns (PERONI, 2003; FIOS, 2006).

TABELA 2 - AMILOSE E AMILOPECTINA DE DIFERENTES FONTES BOTANICAS

FORTE BOTÂNICA	AMILOSE %	AMILOPECTINA %	TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO (°C)
Milho	28	72	62 – 70
Trigo	26	74	59 – 64
Mandioca	17	83	52 – 64
Batata	21	79	58 – 66

FONTE: ABAM (2003)

Estudos de Krüger (2000) mostram que a concentração de 4% de amido de pinhão (~30% de amilose) é suficiente para a formação do gel. Para o milho (~24% de amilose), a concentração mínima para a formação do gel é de 6% e para a mandioca (~20% de amilose) é 8%; ou seja, quanto maior o teor de amilose, menor é a quantidade necessária para a formação do gel, numa relação inversamente proporcional. No caso dos amidos cerosos, formados apenas por amilopectina são necessárias grandes concentrações para formar gel.

Os compostos que influenciam as propriedades do amido são os açúcares, ácidos e gorduras. Os açúcares competem com o amido pela água, não disponibilizando água livre para a hidratação dos grânulos durante o processo de gelatinização. Esta competição inibe a hidratação, intumescimento e ruptura dos grânulos gelatinizados. Sua presença também causa um aumento na sinérese e uma maior tendência à retrogradação. Como conseqüência, as moléculas de amido tendem a formar pontes de hidrogênio entre si e não com a água do meio (GERMANI, 1981).

A presença de ácidos durante a gelatinização causa hidrólise e queda na viscosidade da pasta. Em pH menor que 4,0 a ação de ácidos provoca um intumescimento do grânulo e uma diminuição na temperatura de pasta, aumentando a fragilidade do grânulo intumescido. Em alimentos com pH 4 a 7 as propriedades do amido são pouco afetadas (KRÜGER, 2000).

A presença de gorduras (monoglicérides) decresce o intumescimento/hidratação do grânulo, impedindo a saída do amido aquossolúvel, amilose. Isto ocorre porque os monoglicérides ligam-se quimicamente às frações de amido formando um complexo amido-lípido, que diminui a capacidade do grânulo de absorver água, conseqüentemente diminuindo a velocidade de retrogradação (GERMANI, 1981).

Outros compostos que compõem um produto alimentício, tais como proteínas, gorduras insaturadas e sais também podem causar interferências nas propriedades e no comportamento do amido.

2.3.3 Geleificação

A geleificação ocorre durante o resfriamento e o armazenamento dos géis de amido. Neste processo é possível distinguir duas etapas: a separação de fases e a cristalização (ou retrogradação). Na primeira, há uma agregação das moléculas dos polímeros que formam a rede tridimensional. Numa solução, existe apenas uma fase, a do solvente onde o polímero está dissolvido. Em um gel ocorre o contrário, a fase contínua é o polímero, que forma uma estrutura de rede tridimensional, e dentro das malhas desta rede está o solvente, ou a fase dispersa. No gel de amido, as

ligações entre os polímeros são de baixa energia, hidrofóbicas ou forças de van der Waals. A estrutura da rede e suas propriedades mecânicas dão ao gel suas características viscoelásticas (ABAM, 2003).

Segundo Germani (1981), a retrogradação é um processo de múltiplos estágios que ocorrem após o processo de gelatinização em soluções, pastas e géis de amido durante seu envelhecimento. É um retorno ao seu estado natural, num processo de recristalização das moléculas, onde o amido volta à condição de insolubilidade em água fria. A recristalização ocorre pela formação de pontes de hidrogênio dos grupos hidroxilas do amido, endurecendo o gel e acarretando o fenômeno de sinérese, que é a expulsão de parte do solvente para fora do gel, pois as cadeias de amido tendem a interagir mais fortemente entre si conforme a passagem do tempo e a diminuição da temperatura (refrigeração ou congelamento).

A retrogradação se origina da tendência das cadeias de amilose, mais rapidamente do que as de amilopectina, de se unirem umas às outras, formando partículas de maior tamanho, numa tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas. A figura 9 ilustra todas as etapas, com os respectivos estados físicos, do amido durante as etapas de cozimento, resfriamento e armazenamento.

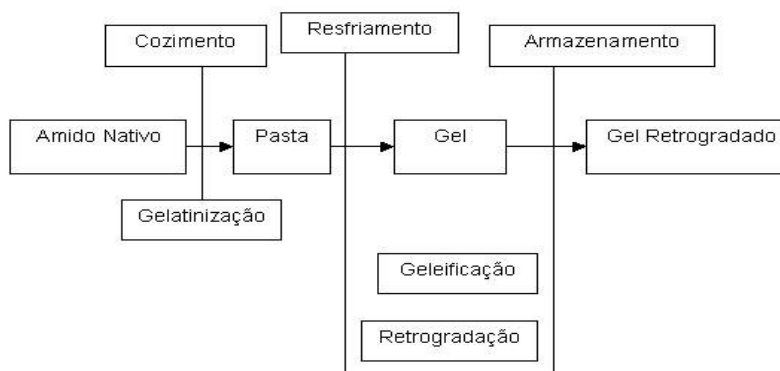


FIGURA 9 - ESTADOS FÍSICOS DO AMIDO NATIVO
 FONTE: MESTRES¹ (1996) apud ABAM (2003)

Em resumo, na retrogradação têm-se um estiramento da cadeia pela quebra das ligações intramoleculares que mantêm a configuração helicoidal; depois a perda da água ligada seguida por uma reorientação das moléculas e, por último formam-se

¹ MESTRES, C. et al. Comparison of the ability of fermented maize flour and cassava starch for making bread-like products. In: ASSOCIATION OF ANALYTICAL CEREAL CHEMISTRY ANNUAL MEETING, 1996. **Proceedings...** Baltimore: Association of Analytical Cereal Chemistry Annual Meeting, 1996.

pontes de hidrogênio com as moléculas adjacentes (ABAM, 2003). Na indústria alimentícia, dependendo do alimento, a retrogradação é vista como um ítem a ser minimizado, por ser um fenômeno de reconstrução de estruturas mais rígidas, resultando numa perda de água do sistema (sinérese) e endurecimento do produto final (MUNHOZ, 2004; MATSUGUMA, 2006).

2.4 SECAGEM

Uma das formas de controle da deterioração dos alimentos é a armazenagem numa forma seca, ou seja, estável, mas não comestível como, por exemplo, arroz, farinhas e sopas desidratadas. O alimento nessa forma pode ser transformado mais tarde, para a utilização numa preparação na forma úmida, comestível e perecível; sendo de curto prazo seu armazenamento após a transformação (BOURNE, 1987).

A remoção da umidade é uma das técnicas de preservação de alimentos mais antiga utilizada pelo homem. Com isso, a atividade de água do produto (a_w) é diminuída, inviabilizando o desenvolvimento de microrganismos, em especial fungos e bactérias, face à redução da taxa de respiração do alimento; bem como retardando deteriorações de origem físico-química e enzimática.

As vantagens da utilização do processo de secagem estão relacionadas à conservação do produto, redução do peso e volume, redução nos custos de transporte e armazenamento; além disso, há um aumento na vida de prateleira (PARK; YADO; BROD, 2001).

Muitas pesquisas científicas têm contribuído para o desenvolvimento de novas tecnologias, produtos e ingredientes na indústria de alimentos. Recentemente são encontradas grande variedade e aplicação de produtos desidratados tais como sopas instantâneas com vegetais desidratados, sucos de frutas em pó, maçã, abacaxi, manga, banana, tomate seco (SBRT, 2005).

A secagem por convecção de ar forçado é um processo que utiliza o ar para a produção de calor e como meio de transferência de massa para separar líquido da matéria sólida. O produto passa por um volume de ar seco e aquecido, promovendo a transferência de umidade para o ar que ao sair do secador apresenta menor

temperatura e maior umidade relativa, quando comparada às condições de entrada (SILVA, 2004). No quadro 2, são apresentados resumidamente os tipos de secadores por convecção de ar para secagem/desidratação de alimentos.

TIPO DE SECADOR	TIPO DO ALIMENTO
Secadores por Convecção de Ar	
Cabine	Pedaços
Esteira contínua	Pedaços
Leito fluidizado	Pedaços pequenos e granulados
Atomização ou pulverização	Líquidos, purês

QUADRO 2 - TIPOS DE SECADORES MAIS ADEQUADOS NA DESIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS
FONTE: SBRT (2005)

Os secadores com bandejas fixas são secadores onde a transferência de calor se dá por convecção forçada de ar quente e operam em bateladas. Os produtos usados neste processo são frutas, legumes e hortaliças em pequena escala. Segundo SBRT (2005), estes secadores são constituídos por uma cabine de parede dupla com isolamento térmico entre elas; a câmara de secagem possui apoios para as bandejas onde os alimentos previamente preparados são desidratados. Os ventiladores centrífugos ou axiais realizam a circulação do ar que pode ser sobre ou através das bandejas, sendo que a velocidade do ar aquecido varia conforme o seu sentido de movimentação (entre 0,5 e 3,0 m/s). Já os secadores com bandejas apoiadas sobre base móvel são variações de secadores com bandejas fixas.

Os secadores de esteira contínua permitem o transporte contínuo de produto a ser desidratado e com a vantagem do controle da temperatura, umidade relativa, velocidade e recirculação do ar em cada módulo, de maneira a melhorar o desempenho do processo e reduzir custos. Estes secadores desidratam produtos com elevada umidade inicial e sob condições elevadas de temperatura e velocidade do ar, sem comprometer a qualidade do produto (SBRT, 2005).

Os secadores de leito fluidizado do tipo fixo são empregados na secagem de milho em espiga, feijão em ramas, café e arroz. A camada de grãos, nestes secadores, permanece estática durante a secagem, necessitando o revolvimento da camada a cada três horas para uma secagem uniforme, onde a temperatura do ar de secagem varia de 40 a 60 °C (SILVA, 2004).

Os secadores de torre de atomização funcionam com convecção forçada de ar, mas são limitados a alimentos que possam ser atomizados, como líquidos e purês de baixa viscosidade. Os secadores de tambor ou cilindros rotativos são

aplicados em alimentos como purês e pastas, nos quais estes são aplicados sob a forma de uma camada fina sobre a superfície aquecida do cilindro rotativo (SBRT, 2005).

Alonso e Park (2005) apresentam formas de seleção de equipamentos de secagem, relacionadas essencialmente a matéria-prima e ao produto final desejado. As informações sobre os processos de secagem variam entre os autores, embora tenham considerações em comum às propriedades físico-químicas da matéria-prima (dimensões, maneabilidade, toxicidade, odores, limites de temperatura) e aos locais de operação (fontes de calor, fornecimento de energia, supervisão e manutenção do processo).

A seleção do secador mais conveniente para um determinado produto pode ser feita pelo mecanismo analítico, que é um procedimento que segue uma seqüência de decisões as quais eliminam equipamentos inadequados ao melhor processamento de uma determinada matéria prima ou produto (VAN'T LAND², 1984 apud ALONSO e PARK, 2005). Essa seqüência se divide em dois procedimentos: um para produções em batelada e o outro para processos contínuos. As figuras 10 e 11 mostram o fluxograma de decisões para as produções em batelada e para processos contínuos.

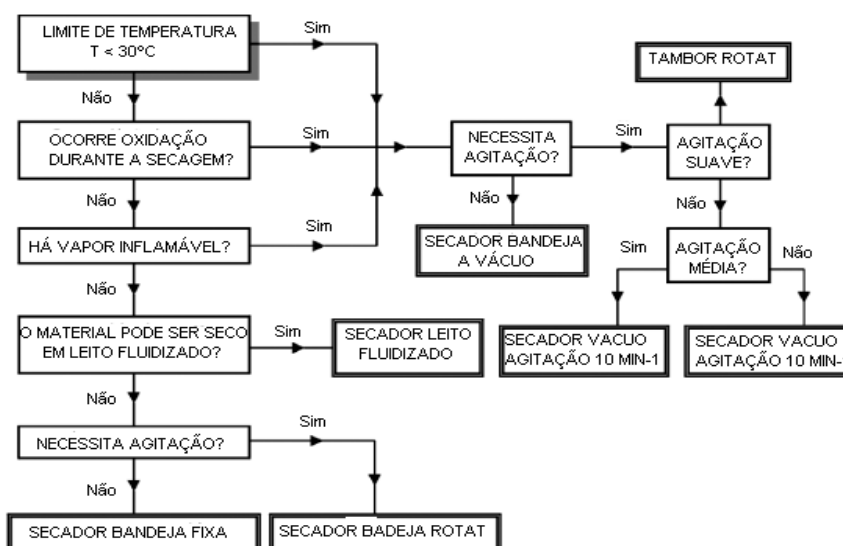


FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE DECISÕES PARA PRODUÇÕES EM BATELADA
FONTE: ALONSO e PARK (2005)

² VAN'T LAND, C. M. Selection of Industrial dryers. **Chemical Engineering**, v.5, n.91, p.53-61, 1984.

Segundo a Agrolink (2006), a temperatura de secagem dos grãos de trigo (*Triticum aestivum* L.) é obtida mediante a entrada de ar aquecido a 70°C, onde a temperatura máxima na massa de grãos não pode ultrapassar 60°C para manutenção da qualidade tecnológica do produto. Este procedimento permite que o teor de umidade no armazenamento não ultrapasse os 13%. Na cevada (*Hordeum vulgare*) a temperatura utilizada para a secagem dos grãos é de 65°C onde a temperatura máxima na massa de grãos gira em torno dos 45°C.

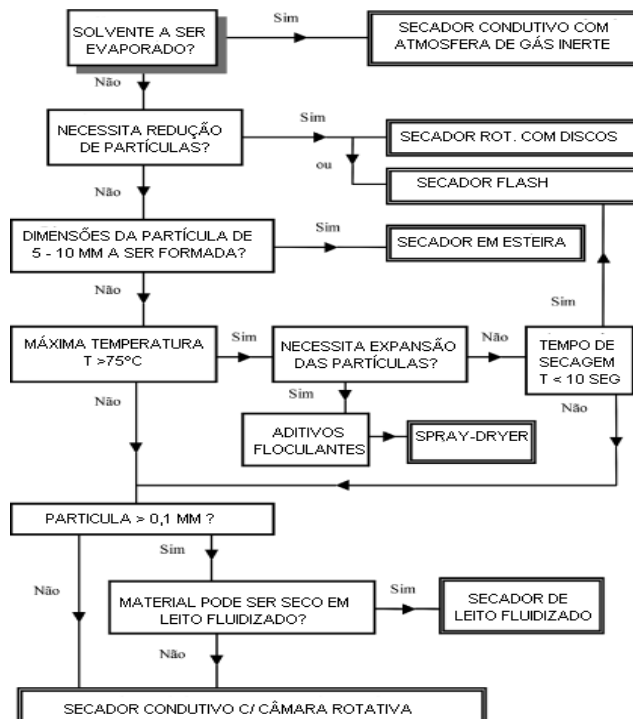


FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE DECISÕES PARA PROCESSOS CONTÍNUOS
 FONTE: ALONSO e PARK (2005)

2.4.1 Curva de Secagem

A desidratação, ou secagem, é a aplicação de calor sob condições controladas para remover por evaporação, a maior parte da água presente em um alimento e os fatores que a controlam são as taxas de transferência de calor e de massa entre um alimento e o ambiente externo (FELLOWS, 2006).

A força motriz da secagem depende do gradiente de concentração de água na atmosfera entre aquela que envolve o material a ser seco e a atmosfera do ambiente. Esta, para ser eficiente, necessita do uso do ar com baixa pressão parcial

de água (gases secos) ou gases quentes (onde o valor da pressão parcial da água no equilíbrio é elevado). A fase gasosa é a responsável pelo transporte do calor até o ponto onde está o material e também pelo arraste do vapor d'água desprendido durante a secagem (ASKELAND; PHULE, 2005).

A cinética de uma secagem pode ser compreendida quando se visualiza um diagrama de fases da água (Figura 12). Em condições de equilíbrio, a fase gasosa admite uma pressão parcial de vapor d'água mais elevada, mas conforme a elevação da temperatura, a água contida na substância úmida ao tentar alcançar essa pressão passa do estado líquido para o gasoso e a substância, por consequência, seca. Sempre que a pressão parcial em equilíbrio de uma substância for maior que a do ambiente, a taxa de transferência da água do estado líquido para o gasoso aumenta (ASKELAND; PHULE, 2005).

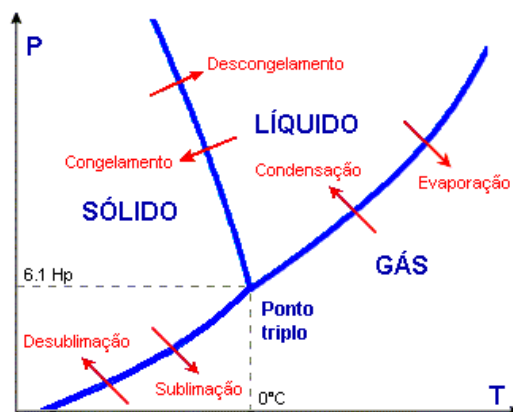


FIGURA 12 – DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA
 FONTE: adaptado de ASKELAND; PHULE (2005).

O movimento do vapor d'água de um alimento para o ambiente depende tanto do alimento (teor de umidade e composição) quanto das condições do ar (temperatura e umidade). Quando diferentes valores de umidade relativa são plotados em relação ao tempo, obtém-se uma curva chamada de *curva de secagem*. A partir desta curva é possível analisar etapas importantes no processo, tais como escolha do procedimento, tratamento, equipamento e temperatura adequada para se realizar a desidratação para obtenção de melhores qualidades tecnológica e sensorial (MARQUES, 2006).

2.4.2 Umidade e Atividade de Água

A umidade relaciona a presença de água em um material com sua composição seca, sendo sua unidade expressa em porcentual de peso (g%). Deste modo, pode-se definir a água total como a que está contida em um material, encontrada sob a forma de água ligada e não-ligada. A água ligada possui interações moderadas ou fortes entre os nutrientes de um alimento e a água não-ligada é a que se encontra disponível.

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).

A atividade de água (A_w) é definida pela pressão de vapor da água do alimento, dividida pela pressão de vapor saturada da água na mesma temperatura. A A_w é o equilíbrio da umidade em um espaço fechado (Quadro 3), onde P é pressão parcial da água contida no substrato; P_o é a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura e URE é a umidade relativa em equilíbrio.

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{URE}{100}$$

QUADRO 3 - FÓRMULA PARA CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA (A_w)
FONTE: HOFMANN (2001)

Considera-se o valor zero (0,000) para materiais livres de água e o valor um (1,000) para a água em sua forma líquida. Como a A_w depende da temperatura, torna-se necessário sempre indicar sua temperatura de medição.

Os microorganismos precisam dispor de água para tornarem-se ativos. O importante é o grau de disponibilidade e não a quantidade de água presente no alimento (Figura 13). Por isso nos últimos anos, tem-se dado muita importância à definição da atividade de água, pois sua relação com a atividade microbiana é o fator principal na causa da deterioração dos alimentos (DITCHFIELD, 2000).

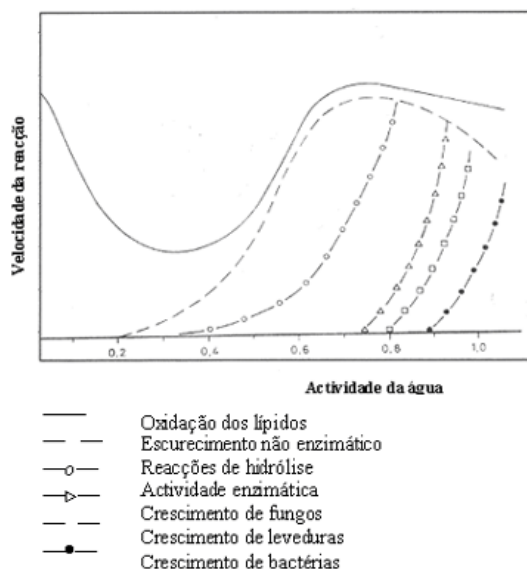


FIGURA 13 – VELOCIDADE DE REAÇÕES QUÍMICO-ENZIMÁTICO E MICROBIOLÓGICO
 FONTE: SPI (2000)

As bactérias são normalmente as mais exigentes quanto à disponibilidade de água livre, seguida pelos bolores e leveduras (HOFMANN, 2001). Muitos microrganismos, incluindo bactérias patogênicas, desenvolvem-se mais rapidamente quando a atividade de água está no intervalo entre 0,995 e 0,980. Alimentos com $a_w > 0,750$ têm a contaminação e desenvolvimento de microrganismos facilitada, o que é compreensível, pois tem disponível a água para as suas atividades metabólicas. Abaixo deste valor, a taxa de crescimento e a população estacionária decrescem. Quando a a_w é suficientemente baixa, o que é difícil definir precisamente, o desenvolvimento microbiano não ocorre (ICMSF, 1980).

a_w entre 0,600 e 0,200 em um alimento indica que as reações químicas não são favorecidas, embora isso não signifique a destruição dos microrganismos. Neste intervalo existe uma camada de água imóvel envolvendo o alimento – monocamada hidratada. Quando a a_w é menor ou igual a 0,200 a água está totalmente ligada ao substrato com formação total de pontes de hidrogênio - impedindo a mobilidade molecular. A energia de adsorção da água nesta capa monomolecular é de cerca de 1,0 a 1,5 kcal/mol, o que explica a dificuldade da extração desta água que, por não estar disponível, não age como solvente e também não pode ser congelada (ANDRADE, 2006). A tabela 3 apresenta os valores de umidade e a_w em produtos alimentícios. Quanto maior for o valor de a_w , mais sujeito estará o alimento ao ataque microbiano e a reações químico-enzimáticas.

TABELA 3 – ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE DE ALIMENTOS

PRODUTO ALIMENTÍCIO	UMIDADE B.U%	AW
Gelo (0°C)	100,0	1,000
Gelo (-10°C)	100,0	0,910
Gelo (-50°C)	100,0	0,820
Carne bovina resfriada	70,0	0,990
Pão	40,0	0,960
Doce em pasta	35,0	0,860
Farinha de trigo	14,5	0,720
Uva passa	27,0	0,600
Macarrão	10,0	0,450
Biscoito	5,0	0,200
Leite em pó	3,5	0,110

FONTE: Peão (2000).

Alimentos como macarrão, uva passa e farinhas possuem aw entre 0,400 e 0,700 permitindo uma boa conservação alimentícia, onde as reações químico-enzimáticas e atividade microbiana são mínimas. Caso o alimento não tenha a presença de conservantes ou pH adequado, em aw acima de 0,75 as mudanças químicas, físicas e biológicas serão tão rápidas que o alimento deteriora antes de atingir o período de armazenamento desejado (PEÃO, 2000).

A figura 14 mostra a relação entre a aw e sua quantidade expressa em umidade para alguns alimentos, a qual pode ser relacionada a uma curva de secagem, pois os teores de umidade (e atividade de água) diminuem numa relação que é inversamente proporcional ao tempo de secagem.

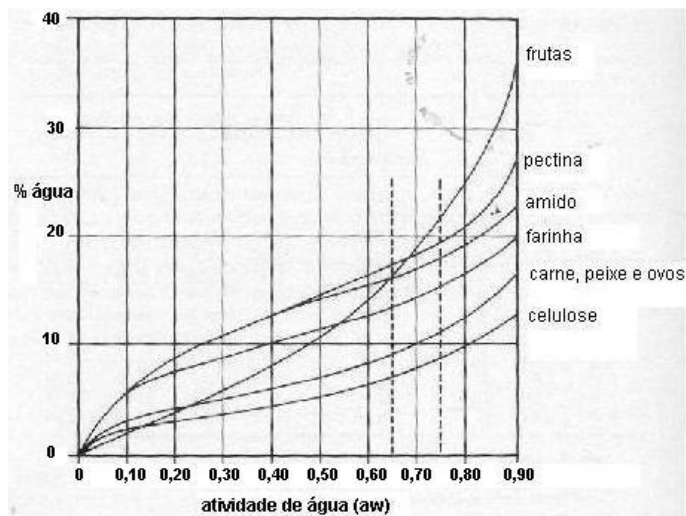


FIGURA 14 - RELAÇÃO ENTRE ATIVIDADE DE ÁGUA (AW) E TEOR DE ÁGUA PARA ALGUNS ALIMENTOS A 20°C

FONTE: ICMSF(1980).

Ainda que fatores inerentes (parâmetros intrínsecos), tais como pH, potencial redox, conteúdo de nutrientes, microbiota natural e aw do alimento possam

contribuir no desenvolvimento de contaminantes microbianos no alimento; os fatores relacionados ao ambiente (parâmetros extrínsecos), tais como a umidade e temperatura, podem controlar e até mesmo eliminar os microorganismos.

Segundo Hoffman (2001), tais fatores podem ser ótimos ou limitantes, interferindo diretamente na multiplicação dos microorganismos patogênicos causadores de intoxicações de origem alimentar. A umidade relativa em equilíbrio (URE) é um fator que interfere diretamente na atividade de água do alimento. Por outro lado, a umidade/temperatura também não pode ser ignorada pois, em geral, quanto maior for a temperatura de estocagem, menor deve ser a umidade e vice-versa.

2.5 FARINHAS E AMIDOS

Segundo BRASIL (1996; 2005), as farinhas são produtos obtidos pela moagem da parte comestível de vegetais, que pode sofrer previamente processos tecnológicos adequados; também devem ser fabricadas a partir de matérias limpas, isentas de matéria terrosa e de parasitas; não podem estar úmidas, fermentadas ou rançosas. As farinhas são classificadas em simples e mistas. A primeira diz respeito ao produto obtido da moagem ou raladura de grãos, rizomas, frutos ou tubérculos somente de uma espécie vegetal; e a última é obtida pela mistura de farinhas de diferentes espécies vegetais. Existe uma grande variedade de farinhas, sendo as mais utilizadas as que são provenientes dos cereais, como o trigo, milho, aveia, centeio, cevada e arroz (GALANTE, 2003). O principal componente das farinhas é o amido, produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, sementes, etc. A fécula, por sua vez é o produto extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais, tais como tubérculos, raízes e rizomas.

A diferenciação entre amido e fécula não ocorre na composição química, mas na origem do produto. O termo polvilho é um sinônimo de fécula de mandioca que se diferencia entre doce e azedo, de acordo com os teores de acidez (BRASIL, 2005).

Na tabela 4 está a composição química de alguns tipos de farinhas, de modo a se poder diferenciá-los em seus nutrientes, especialmente em relação a proteína, lipídios e fibra alimentar.

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES TIPOS DE FARINHA

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (g%)	FARINHAS			
	MILHO	ARROZ	MANDIOCA	TRIGO (tipo II)
Umidade	10,91	11,89	9,78	11,92
Proteína	6,93	5,95	1,82	10,33
Lipídios	3,86	1,42	0,56	0,98
Cinzas	1,45	0,61	0,70	0,47
Carboidratos	76,84	80,13	81,48	76,31
Fibra Alimentar	13,40	2,40	5,66	2,70

FONTE: USDA (2001)

Na tabela 5 estão os valores dos principais parâmetros de controle estabelecidos pela legislação brasileira, que servem para determinar a possibilidade de comercialização dos amidos mencionados.

TABELA 5 - LIMITES ESTABELECIDOS POR BRASIL (2005) PARA AMIDOS

COMPOSIÇÃO QUÍMICA ⁽¹⁾	AMIDO				
	MILHO	ARROZ	MANDIOCA	BATATA	ARARUTA
Umidade	15,00	15,00	18,00	21,00	15,00
Acidez (meq NaOH/100g)	2,50	2,00	1,50	2,00	2,00
Amido	84,00	80,00	80,00	80,00	80,00
Cinzas	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25

NOTA: ⁽¹⁾ Composição por 100g de parte comestível.

FONTE: ABAM (2003); BRASIL (2005)

Uma das primeiras descrições da extração de amido foi dada por Cato em um tratado Romano de Agricultura, escrito em 170 d.C. Segundo esta descrição, os grãos do cereal eram macerados com água por dez dias que, depois era removida e o grão moído era agitado em água potável e deixado decantar. O sedimento era prensado em um pano de linho e o creme semilíquido obtido, coletado numa vasilha limpa e lavado com água potável. O material obtido era colocado ao sol para secar. Nos dias atuais, os equipamentos mudaram, mas o princípio segue exatamente a mesma ordem (ABAM, 2003).

Os amidos e féculas devem ser fabricados a partir de matérias primas sãs e limpas, isentas de matéria terrosa e parasitos. Não podem estar úmidos, fermentados ou rançosos. Entre os amidos, féculas e derivados mais usuais estão os de arroz (*Oryza sativa*), milho (*Zea mays*), araruta (*Maranta arundinacea*), batata (*Solanum tuberosum*) e mandioca (*Manihot esculenta*). Entretanto as etapas de

processamento para a obtenção dos diversos amidos apresentam algumas diferenças, as quais são tratadas a seguir apenas para o milho (cereal) e mandioca (tubérculo).

Para obtenção de farinhas, os procedimentos em comum são a limpeza, moagem e secagem, geralmente em processos a seco. Algumas diferenças observadas são devido às características da matéria-prima em si, tais como a degerminação na obtenção de óleo/farelo, (milho) e a prensagem/esfarelamento antes da secagem (mandioca).

Nas farinhas de pinhão produzidas por Lima (2006), os pinhões crus e cozidos foram descascados, picados, secos ao sol e triturados em liquidificador para obtenção da farinha. A escolha da secagem ao sol, segundo a pesquisadora, foi para que não houvesse a possibilidade de perdas nutricionais.

Cada tipo de semente possui uma temperatura de secagem específica para a manutenção da qualidade, seja para a estocagem ou para a obtenção de subprodutos. Nos grãos de trigo essa temperatura é 70°C e, para a cevada, 65°C (AGROLINK, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Nos experimentos foram utilizadas sementes da *Araucaria angustifolia* (pinhões), provenientes da Região Metropolitana de Curitiba, no Paraná.

Para as comparações de composição centesimal e comportamento do gel foram utilizadas como padrão comercial a farinha de milho (marca Yoki; lote 24G07P) e farinha de mandioca (marca Pinduca; lote 234/3803).

Para os testes de geleificação e de retrogradação, foram utilizadas as soluções de HCl 0,1M, açúcar a 10%, e óleo de soja a 6%, sendo que o açúcar e o óleo de soja foram de procedência comercial.



FIGURA 15 - SEMENTES DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA
FONTE: A AUTORA (2007)

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEMENTE DA ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Os pinhões, coletados em junho de 2006, foram divididos em dois lotes de 12 kg e denominados cru congelado (CRCG) e cozido congelado (COZCG). Este último corresponde as com casca sementes cozidas em tacho aberto e com água fervente por 30 min., conforme metodologia descrita por Cordenunsi (2004). Ambos foram descascados manualmente e embalados em plásticos de PVC, identificados e mantidos em freezer a -18°C . No caso dos pinhões congelados, para elaborar a

farinha, foram retirados do freezer e descongelados em temperatura ambiente durante 1,5h antes da secagem.

Os pinhões, da safra de julho de 2007, foram separados em dois lotes de 12,5 kg para constituírem o pinhão fresco cru (*in natura*) e fresco cozido, sendo utilizados os mesmos processos de descasque manual e mesmas condições de cozimento anteriores.

Os pinhões foram classificados segundo o tratamento a que foram submetidos: cru fresco (CRF), cru congelado (CRCG), cozido fresco (COZF) e cozido congelado (COZCG), seguidos da temperatura de secagem definida (65, 75 ou 85°C).

3.3 PREPARAÇÕES DAS FARINHAS

3.3.1 Curvas de Secagem

Para a secagem, os pinhões foram picados com o auxílio de uma faca em pequenos pedaços de 0,5 cm, distribuídos numa bandeja com tela de nylon, como na figura 16 e submetidos a secagem em estufa com circulação forçada de ar, marca NOVA ÉTICA, modelo 400/2ND.

As curvas de secagem das sementes, provenientes dos quatro tratamentos de preparo das sementes, foram determinadas para às temperaturas 65, 75 e 85°C a partir da amostragem realizada em intervalos regulares de 60 min no período de 8h, e destas determinadas a perda de umidade para cada intervalo amostral ao longo da secagem.

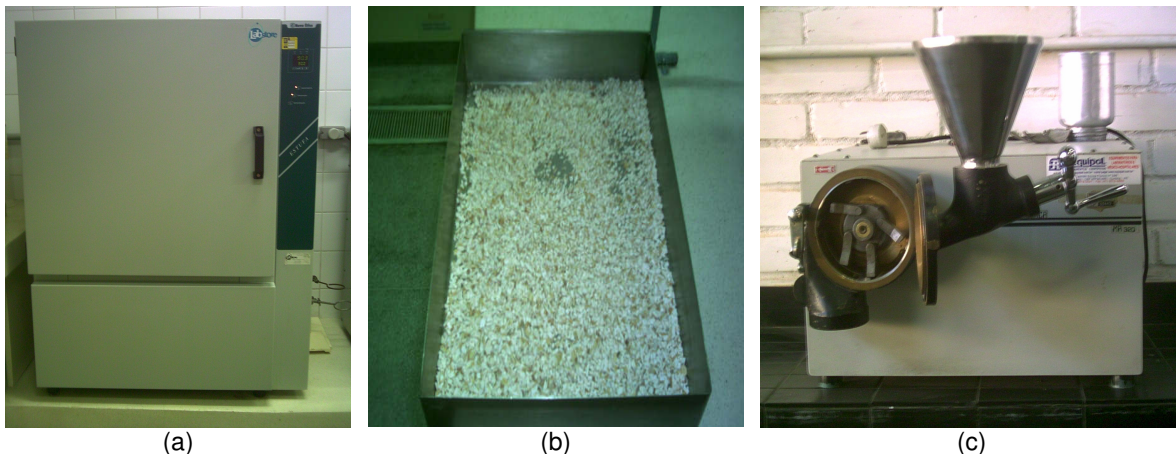
Os dados de umidade foram plotados em gráfico que expressava o binômio tempo versus temperatura de secagem, de maneira a se estabelecer a condição ou tratamento mais adequado para a elaboração da farinha de pinhão.

3.3.2 Elaboração da Farinha

Amostras dos diversos lotes das sementes de *Araucaria angustifolia* crua fresca (CRF), cozida fresca (COZF), crua congelada (CRCG) e cozida congelada

(COZCG) foram submetidas às mesmas condições de secagem até o tempo estabelecido a partir da análise das curvas de secagem.

O material desidratado foi triturado em moinho de facas tipo Wiley e, após, peneirado em tamis para padronização das farinhas na granulometria 250 μm . As farinhas foram embaladas em plásticos de PVC e mantidas sob refrigeração até a realização das determinações analíticas.



(a) (b) (c)
FIGURA 16 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DA FARINHA DE PINHÃO: ESTUFA DE CIRCULAÇÃO FORÇADA DE AR (a); PINHÕES EM TELA DE NYLON PARA SECAGEM (b); MOINHO WILEY (c).

FONTE: A AUTORA (2007)

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

Foram determinados nos pinhões cru fresco (CRF), cozido fresco (COZF), cru congelado (CRCG) e cozido congelado (COZCG) e nas respectivas farinhas os teores de umidade, proteínas, lipídios, cinzas e fibra alimentar. Nas farinhas, também foi determinada a granulometria. Todas as determinações foram feitas em triplicata.

Umidade: realizada em estufa com circulação forçada de ar NOVA ÉTICA (modelo 400/2ND) com temperatura de 105°C durante 9 horas ou até peso constante, conforme método 925.10 da AOAC (2000).

Resíduo Mineral Fixo: determinada por gravimetria, mediante incineração da amostra em mufla a 550 °C durante 5 horas, com destruição da matéria orgânica até a obtenção de cinzas claras, sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização, conforme o método 900.02 (AOAC, 2000).

Lipídios: determinado por extração com solvente orgânico (éter etílico), durante 6 horas em extrator Soxhlet (marca PRODICIL) e, após a eliminação do solvente, quantificados através da pesagem do resíduo, conforme método 900.2A da AOAC (2000).

Proteínas: determinado por método de Kjeldahl, com o uso do fator 6,25 para conversão (FAO, 1973 apud Greenfield; Southgate³, 1992).

Carboidratos Disponíveis: calculados por diferença de 100 - (% proteínas + % lipídios + % cinzas + % fibra alimentar) (IAL, 1985).

Fibra Alimentar: determinado por combinação de métodos enzimáticos e gravimétricos estabelecidos pelo método 992.16 da AOAC (2000).

Granulometria: foi determinada por padronização dos tamanhos das partículas em peneira com abertura de malha de 250 µm (mesh 60), conforme metodologia da Farmacopéia Brasileira (1988).

Atividade de água: os valores de a_w das farinhas de pinhão foram medidas após a desidratação e moagem das sementes, em aparelho Aqualab CX-2T, realizada na Planta-Piloto de Tecnologia de Alimentos da PUC/PR

Amilose: Conforme método colorimétrico utilizado por REGO (2004)

³ GREENFIELD, H.; SOUTHGATE, D. A. T. **Food Composition data: production, management and use**. London: Chapman & Hal, 1992. 243 p.

3.5 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DOS GÉIS

Na figura 17 estão ilustradas as etapas de elaboração dos géis das farinhas de pinhão. Suspensões a 8% (IZIDORO, 2006) das farinhas CRF, COZF, CRCG E COZCG a 65, 75 e 85°C foram aquecidas até a determinação do ponto de gelatinização e, após a ebulição, mantidas sob fervura durante 5 minutos. O mesmo procedimento foi feito com soluções de HCl 0,1M, sacarose a 10% (KRUGER, 2000), e óleo de soja a 6% (GERMANI, 1981), sendo estes dois últimos de procedimento comercial. Logo após, os géis foram acondicionados em triplicata em tubos graduados Falcon de 50 mL e armazenados sob refrigeração ($\pm 4^\circ\text{C}$). Os valores de sinérese dos géis foram expressos pela quantidade média de água liberada (mL) após armazenagem de 7 dias.

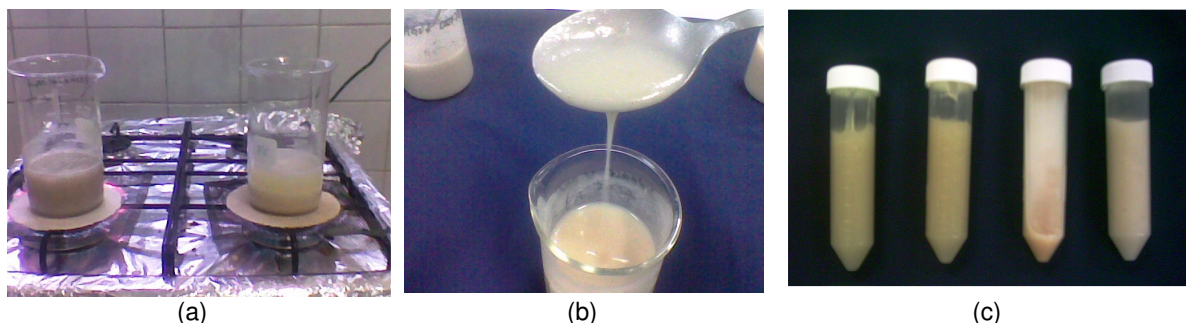


FIGURA 17 - ETAPAS DE ELABORAÇÃO DO GEL DE FARINHAS DE PINHÃO: (a) GELATINIZAÇÃO; (b) RESFRIAMENTO; (c) ACONDICIONAMENTO DO GEL
FONTE: A AUTORA (2008)

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As farinhas de pinhão CRF, COZF, CRCG e COZCG a 65, 75 e 85°C foram metalizadas no equipamento *Balzers Union*, modelo SCD 030, e observadas em microscópio eletrônico de varredura *Jeol JSM 6360LV* com capacidade de zoom de 8000x. As micrografias foram realizadas no Setor de Microscopia da UFPR.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram submetidos ao programa MS Office Microsoft Excel (MICROSOFT, 2003) para o cálculo das médias, desvio-padrão e coeficiente de variação. O programa MSTAT-C, versão 2.10 (MICHIGAN STATE UNIVERSITY, 1989) foi utilizado para os testes de análise de variância (ANOVA), covariância e Tukey ao nível de significância de 5%. O programa Statística 5.1 (STATSOFT, 1996) foi utilizado para a elaboração dos gráficos de superfície de resposta. Os resultados foram expressos em tabelas e gráficos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA MATÉRIA-PRIMA

As sementes (pinhões) da *Araucaria angustifolia* são consumidas habitualmente após cozimento ou, como medida de conservação, congeladas e então submetidas a cocção para consumo.

Os pinhões CRF sem casca possuem 74,57% do peso total do pinhão, de maneira que a casca crua possui 25,46%. Após o cozimento, há um aumento nos valores de umidade tanto para o pinhão sem casca (8,0%) quanto para a casca (4,0%). Esta variação nos pesos do pinhão pode ser explicada pela tensão que a casca provoca sobre a semente mesmo durante o cozimento, não possibilitando maior agregação de água.

A tabela 6 mostra os resultados da composição centesimal do pinhão fresco cru (CRF), pinhão cru congelado (CRCG), pinhão fresco cozido (COZF) e pinhão cozido congelado (COZCG). Os valores obtidos foram comparados de acordo com a safra da qual se originaram, ou seja, o pinhão CRF foi comparado somente com o COZF (julho de 2007) e o pinhão CRCG, com o COZCG (junho de 2006).

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/%) DA SEMENTE DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS

Tratamento ¹	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (g%) ²					
	Umidade	Proteínas*	Lipídios *	Cinzas *	Fibra Alimentar *	Carboidrato*
CRF	51,16 ± 0,29 A	6,59 ± 0,15 A	7,38 ± 0,31 B	2,85 ± 0,36 C	15,34 ± 0,25 B	67,84 A
COZF	50,14 ± 0,25 B	6,31 ± 0,15 A	6,27 ± 0,31 C	3,57 ± 0,68 C	16,88 ± 0,23 A	66,76 AB
CRCG	51,83 ± 0,25 A	6,34 ± 0,06 A	9,16 ± 0,27 A	7,09 ± 0,25 A	12,84 ± 0,13 D	64,57 B
COZCG	49,20 ± 0,20 B	6,61 ± 0,20 A	7,81 ± 0,27 B	5,66 ± 0,48 B	13,45 ± 0,30 C	66,43 AB

NOTA: (1) CFR-cru fresco; CRCG-cru congelado; COZF-cozido fresco; COZCG-cozido congelado

(*) Valores em base seca. Fator de conversão utilizado para proteínas = 6,25

(2) Valores médios das análises feitas em triplicata.

Nas colunas as médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey, $p \leq 0,05$.

O teor de umidade encontrado no pinhão CRF foi de 51,16%; para o COZF 50,14%; para o CRCG 51,83% e para o COZCG 49,2%. O pinhão COZF possui um

valor 1,99% menor quando comparado ao CRF. Para o pinhão COZCG o valor foi 5% menor ao CRCG. Os valores do pinhão COZF e o COZCG são estatisticamente significativos pelo fato do cozimento ter agregado água durante a gelatinização do amido, apesar da tensão da casca sobre a semente não possibilitar maior absorção.

O valor de umidade no pinhão CRF é semelhante ao de Gama (2006) de 50,9% e maior que os de Cordenunsi (2004) e Wosiacki (1985), de 48,5% e 38,1%, respectivamente. No pinhão COZF o valor de umidade encontrado foi semelhante a TACO (2006) de 51% e Cordenunsi (2004) de 50,3% e maior que Gama (2006) de 45,8%.

O teor de proteínas encontrado no pinhão CRF foi de 6,59%; para o COZF 6,31%; para o CRCG 6,34% e para o COZCG 6,61%. Apesar das pequenas diferenças numéricas por possíveis alterações da membrana celular ou, por desnaturação das proteínas pelo tratamento de congelamento dado, os valores não foram estatisticamente significativos. O teor de proteínas no pinhão CRF foi menor ao encontrado por Gama (2006) de 8,52% e muito maior que os encontrados por Franco (2005), Cordenunsi (2004) e Wosiacki (1985), cujos valores foram respectivamente 3,96%; 3,57% e 5,0%. No pinhão COZF o teor de proteínas foi menor do que o encontrado por Gama (2006) de 7,66% e maior daqueles de TACO (2006), Franco (2005) e Cordenunsi (2004), cujos valores são respectivamente 4,0%; 3,94% e 3,31%.

O valor de lipídios encontrado no pinhão CRF foi de 7,38%; para o COZF 6,27%; para o CRCG 9,16% e para o COZCG 7,81%. O pinhão COZF teve uma perda de 15% quando comparado ao CRF. O pinhão COZCG teve um valor 14,74% menor quando comparado CRCG. Todos os valores encontrados foram estatisticamente significativos. Os altos valores de lipídios encontrados podem ser explicados pela não-degerminação do pinhão. As perdas nos teores de lipídios nos tratamentos COZF e COZCG são devido ao tratamento de cozimento ter lixiviado os lisolipídios e fosfolipídeos complexados com a amilose (ABAM, 2003). O teor de lipídios no pinhão CRF foi superior ao de Gama (2006), Franco (2005), Cordenunsi (2004) e Wosiacki (1985), cujos valores são respectivamente 1,08%; 1,79%; 1,26% e 1,80%. No pinhão COZF o teor de lipídios também foi superior ao de Gama (2006), TACO (2006), Franco (2005) e Cordenunsi (2004) sendo respectivamente 2,9%; 1,0%; 1,34% e 1,26%.

O valor de cinzas encontrado no pinhão CRF foi de 2,85%; para o COZF 3,57%; para o CRCG 7,09% e para o COZCG 5,66%. A diferença encontrada entre o pinhão COZF e o CRF também foi observada por Oliveira (2007) com valores expressivos de cinzas em base seca, sugerindo para este trabalho, que houve migração de minerais da casca para a semente durante o cozimento, de maneira a justificar o valor maior de cinzas no pinhão COZF quando comparadas ao pinhão CRF. O teor de cinzas determinado no pinhão CRF foi menor ao de Gama (2006) e maior que os de Cordenunsi (2004), cujos valores foram respectivamente 3,15% e 1,26%. No pinhão COZF o teor encontrado foi superior ao de Gama (2006), TACO (2006) e Cordenunsi (2004) com respectivamente 2,25%; 1,8%; e 1,41%.

O valor de fibra alimentar encontrado no pinhão CRF foi de 15,34%; para o COZF 16,88%; para o CRCG 12,84% e para o COZCG 13,45%. O pinhão COZF teve um valor 10% maior quando comparado ao CRF. O pinhão COZCG teve um ganho de 4,75% quando comparado ao CRCG. Todos os tratamentos foram estatisticamente significativos. A fibra alimentar total é constituída de amido resistente (RS), lignina, polissacarídeos e oligossacarídeos (GIUNTINI; MENEZES; LAJOLO, 2003). O aumento do teor de fibras do COZF em relação ao CRF sugere que o tipo de amido resistente formado foi do tipo RS3 (amilose e amilopectina retrogradadas) aumentando o valor encontrado. O teor de fibra alimentar total no pinhão CRF foi semelhante ao de Gama (2006) de 15,7% e maior que o de Cordenunsi (2004) de 4,9%. No pinhão COZF o teor de fibra alimentar total também foi semelhante ao de Gama (2006) com 17,34% e TACO (2006) com 15,6% e superior ao de Cordenunsi (2004), com 5,72%.

O valor de carboidrato encontrado no pinhão CRF foi de 67,84%; para o COZF 66,76%; para o CRCG 64,57% e para o COZCG 66,43%. O pinhão COZF teve uma perda de 1,59% e o COZCG um ganho de 3%. Apesar do teor de carboidrato ter sido determinado por meio de cálculo (IAL, 1985), os valores encontrados também foram pouco significativos no teste de Tukey. O teor de carboidrato no pinhão CRF foi menor do que o encontrado por Gama (2006) de 71,56% e maior que o de Franco (2005) com 46,4% e Cordenunsi (2004) com 44,6%. No pinhão COZF o teor de carboidrato também foi menor ao de Gama (2006) com 69,83% e maior do que o de TACO (2006), Franco (2005) e Cordenunsi (2004), cujos valores foram 43,0%; 41,92% e 43,6% respectivamente.

4.2 ALTERAÇÕES DA COMPOSIÇÃO DAS SEMENTES

Embora a principal fonte de reserva das sementes de *Araucaria angustifolia* seja o amido, as proteínas e lipídios também compõem uma importante fonte de reserva. Segundo Fernandez (2003), tais teores variam de acordo com o estágio de desenvolvimento das sementes e condições edafoclimáticas (temperatura, irrigação e característica genética da espécie), sendo que o acúmulo dos nutrientes ocorre na desidratação da semente nas etapas finais de maturação entre os meses de abril a maio, quando os valores de proteínas podem variar de 8 até 15%. Ainda segundo o autor acima, nos pinhões, o acúmulo de proteínas ocorre gradualmente, mas tem uma queda abrupta na fase final de maturação, devido também ao acúmulo de amido no megagametófito – parte que envolve o embrião e é envolvido pelo óvulo – da semente. Essa variação dos valores de proteínas, lipídios e carboidratos que pode ocorrer neste processo de maturação, indica a diferença nos valores obtidos e os da literatura.

De acordo com o teste estatístico de Bartlett das sementes da *Araucaria angustifolia*, submetidas a diferentes tratamentos (CRF, CRCG, COZF, COZCG), houve diferenças significativas na composição centesimal (H_1), com exceção das proteínas (H_0).

As maiores perdas no pinhão COZF quando comparado com o CRF são nos teores de umidade (2%), lipídios (15%) e carboidratos (2%). Por outro lado, houve um ganho significativo nos teores de fibras (10%). Os teores de cinzas e proteínas não foram significativos. No pinhão COZCG houve perdas na umidade (5%), lipídios (14,74%) e cinzas (20%). O ganho mais significativo foi no teor de fibras (4,75%) e carboidratos (2,88%). O teor de proteínas, assim como no caso do pinhão COZF, também não foi significativo.

4.3 SECAGEM

A secagem é utilizada como método de conservação por muitas indústrias tornando os alimentos em produtos secos, estáveis e, muitas vezes, não-comestíveis. Contudo mais tarde são transformados para uma forma úmida,

comestível e perecível; viabilizando deste modo uma alternativa no controle da deterioração de alimentos (BOURNE, 1987). A semente de *Araucaria angustifolia* apresenta disponibilidade para consumo restrito apenas na sua sazonalidade; de modo que neste trabalho buscou-se a alternativa da secagem para a obtenção de farinha de pinhão, podendo ser ofertada o ano inteiro.

4.3.1 Curvas de Secagem dos pinhões da *Araucaria angustifolia*

A secagem das sementes de *Araucaria angustifolia* foi realizada por circulação forçada de ar em batelada com secadores de bandeja fixa. A escolha do processo ocorreu mediante o fluxograma analítico de Van't Land (1984) e ainda considerando a capacidade do equipamento disponível no laboratório.

A escolha de três temperaturas de secagem (65, 75 e 85 °C) foi baseada nas utilizadas em grãos de trigo e de cevada (AGROLINK, 2007) e para identificar, posteriormente, suas influências na qualidade das farinhas oriundas de sementes de pinhão submetidas a diferentes tipos de tratamento (cozimento e congelamento). Deste modo definidas as temperaturas e o sistema de secagem, foram determinadas as curvas e as cinéticas de secagem para as sementes de *Araucaria angustifolia*.

As figuras 18, 19, 20 e 21 mostram as curvas de secagem para as sementes da *Araucaria angustifolia* submetidas a diferentes tratamentos em diferentes temperaturas de secagem. As curvas de secagem foram ajustadas por equações polinomiais (Apêndice 1) e determinadas segundo o programa Excel (MICROSOFT, 2003).

No caso dos pinhões CRF, quando em processo de desidratação, conforme ilustrada na figura 18, os níveis de umidade foram similares nas três condições de temperaturas, com diminuição dos valores de modo gradativo durante todo o tempo de secagem, significando que qualquer temperatura de secagem pode ser utilizada. O valor médio alcançado em 4h de desidratação do pinhão CRF foi 11,0% de umidade.

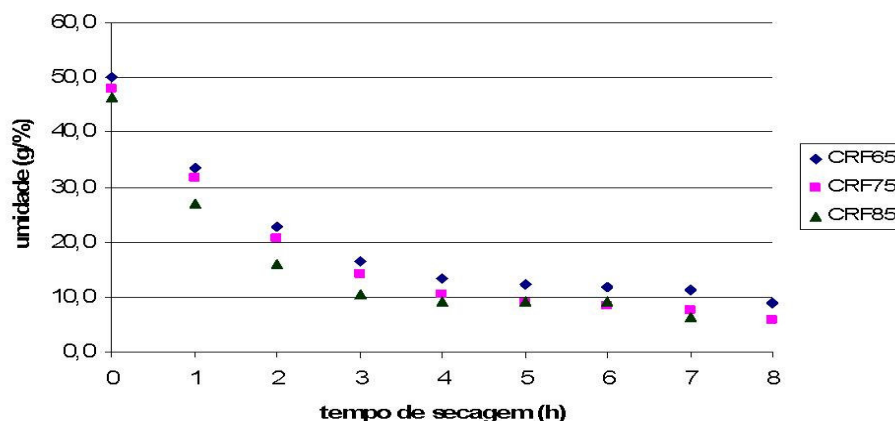


FIGURA 18 - CURVA DE SECAGEM (UMIDADE X TEMPO) DO PINHÃO FRESCO CRU

NOTA: Valores médios das análises das amostras feitas em triplicata.

CRF65; CRF75; CRF85: pinhão fresco cru a 65, 75 e 85 °C respectivamente.

Na figura 19, verifica-se que o comportamento da secagem entre as condições de temperatura do pinhão CRCG foi similar ao pinhão CRF, ainda que ocorram níveis de umidade diferentes a cada hora, obtendo-se ao final do processo 3,0% de umidade. A desidratação do pinhão CRCG foi superior ao CRF, que pode estar relacionada com o tratamento de congelamento em CRCG. Durante o congelamento, há a formação de cristais de gelo que são responsáveis pelo rompimento intracelular, ocasionando uma perda maior de água por exsudação durante o descongelamento, o qual ocorre simultaneamente a desidratação das sementes. Em 4 horas de secagem a desidratação do pinhão CRCG foi de 7,42%. Ainda, comparando os tratamentos CRCG e CRF, em 4h de desidratação, o pinhão CRCG apresentou 6,0% de umidade, valor menor do que 11,0% no pinhão CRF.

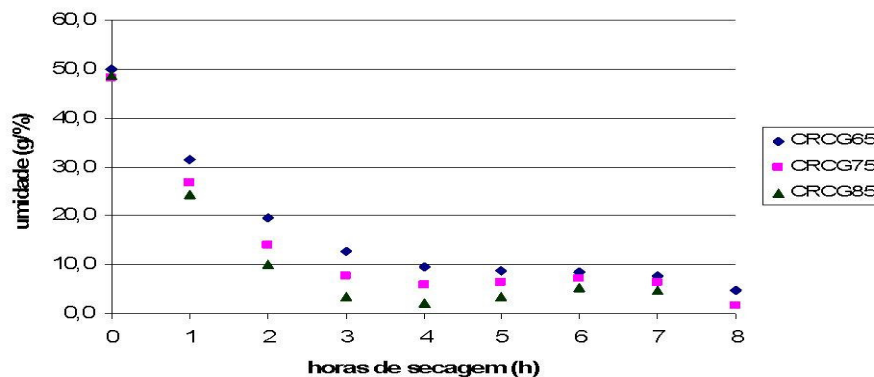


FIGURA 19 - CURVA DE SECAGEM (UMIDADE X TEMPO) DO PINHÃO CONGELADO CRU

NOTA: Valores médios das análises das amostras feitas em triplicata.

CRCG65; CRCG75; CRCG85: pinhão cru congelado a 65, 75 e 85 °C respectivamente.

Os pinhões COZF, ilustrados na figura 20 possuem comportamento de secagem similar ao CRF, contudo os níveis de umidade são superiores, tendo uma menor desidratação durante todo o tempo de secagem.

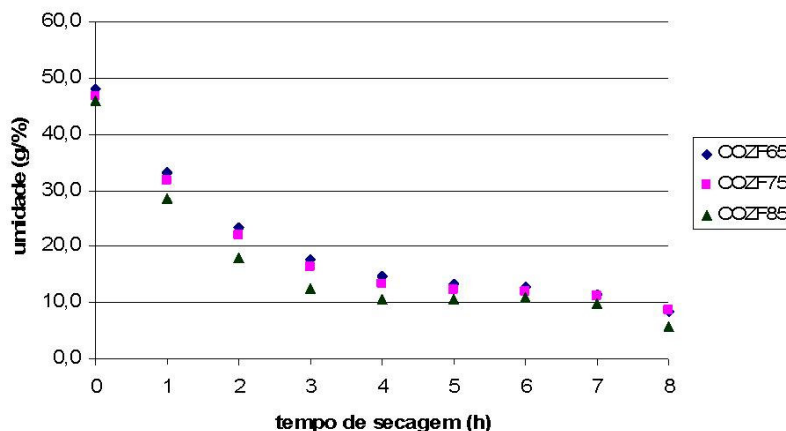


FIGURA 20 - CURVA DE SECAGEM (UMIDADE X TEMPO) DO PINHÃO COZIDO FRESCO

NOTA: Valores médios das análises das amostras feitas em triplicata.

COZF65; COZF75; COZF85: pinhão fresco cozido a 65, 75 e 85°C respectivamente.

O tratamento de cozimento incorporou água por pontes de hidrogênio durante a gelatinização, de maneira a não disponibilizá-la com facilidade durante a desidratação. Em 4 horas de secagem o pinhão COZF alcançou 15,5% de umidade.

No caso do pinhão COZCG, ilustrado na figura 21, o tratamento de congelamento teve as mesmas conseqüências observadas no CRCG, que foi o rompimento intracelular dos cristais de gelo, ocasionando perda de água por exsudação no descongelamento das sementes.

Ainda, comparando os tratamentos COZCG e COZF, em 4h de desidratação, o pinhão COZCG apresentou 7,42% de umidade, valor menor do que 15,5% no pinhão COZF.

Em relação aos tratamentos cru, cozido e congelado dados às sementes de *Araucaria angustifolia* e em todas as temperaturas de secagem, a maior desidratação ocorreu na semente crua congelada (CRCG), seguida pela semente cozida congelada (COZCG). Enquanto que a menor perda de umidade foi observada no pinhão fresco cozido (COZF).

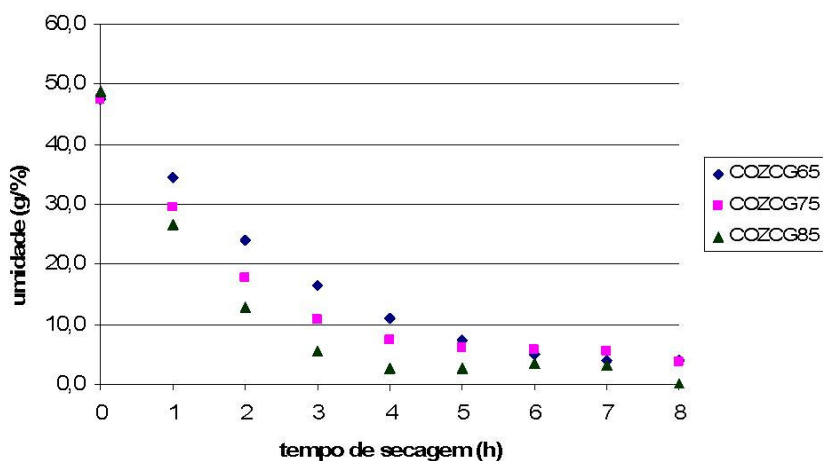


FIGURA 21 - CURVA DE SECAGEM (UMIDADE X TEMPO) DO PINHÃO COZIDO CONGELADO

NOTA: Valores médios das análises das amostras feitas em triplicata.

COZCG65; COZCG75; COZCG85: pinhão cozido congelado a 65, 75 e 85°C respectivamente.

Essa tendência foi mantida durante todo o tempo de secagem. A desidratação tornou-se mais lenta mostrando períodos diferentes para que a umidade das amostras se mantivesse constante.

Em 4 horas de secagem os níveis médios de umidade nos tratamentos CRF, CRCG, COZF e COZCG foram 10,64%; 7,42%; 15,5% e 7,81% respectivamente. Ao final da secagem (8 horas) os níveis médios foram 6,15% para o pinhão CRF; 3,50% para o CRCG; 9,23% para COZF e 3,19% para o COZCG.

4.3.2 Ajustes das Respostas obtidas por Modelos de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma ferramenta utilizada para se estudar o efeito de qualquer fator sobre uma resposta. A representação geométrica da MRS é representada como função de um ou mais fatores e consiste na modelagem, feita por ajustes de modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais; e no deslocamento, definido como a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Para isto, de acordo com Barros Neto (1996), variam-se os fatores (variáveis independentes) e observa-se o resultado destas variações (respostas).

Para o estudo da secagem das sementes da *Araucaria angustifolia* (pinhões), os fatores identificados foram tempo (h) e temperatura (°C), tendo a

umidade como a resposta. A modelagem que melhor representou o experimento foi a linear sem interações e planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central, utilizando equações polinomiais de primeira ordem, $y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2$; onde β_0 é a interseção, β_1 é o tempo e β_2 é a temperatura, num total de sete ensaios. A tabela 7 mostra os níveis codificados para os fatores e, nos apêndices 2, 3, 4 e 5 estão os ensaios, os fatores com suas respectivas respostas e as repetições no ponto central dos pinhões submetidos aos diferentes tratamentos.

TABELA 7 - VALORES DA CODIFICAÇÃO UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Níveis	Tempo (h)	Temperatura (°C)
-1	1	65
0	3	75
+1	5	85

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) resultantes para os tratamentos tiveram uma média de 0,9198 (Tabela 8). De acordo com Barros Neto (2003) e Kalluf (2006) quanto mais perto estiver o valor de R^2 de 1, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas.

De acordo com os coeficientes de p para as variáveis β_0 (intersecção), β_1 (temperatura) e β_2 (tempo) nos tratamentos dados para as sementes de *Araucaria angustifolia* (apêndices 6, 7, 8, 9) o fator temperatura foi o mais significativo na secagem ao nível de 5% ($p < 0,05$) do que o tempo, em todos os tratamentos a que o pinhão foi submetido.

TABELA 8 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PREVISTOS PELO MSR PARA MODELO SEM INTERAÇÃO E EQUAÇÕES PREVISTAS PARA OS PINHÕES

TRATAMENTO	EQUACOES POLINOMIAIS	R^2
CRF	$Y = 18,19 - 6,84 x_1 - 4,31 x_2$	0,91422
COZF	$Y = 18,54 - 12,87 x_1 - 5,57 x_2$	0,95253
CRCG	$Y = 13,73 - 16,74 x_1 - 7,66 x_2$	0,92704
COZCG	$Y = 13,98 - 23,12 x_1 - 4,68 x_2$	0,88573

NOTA: CRF – pinhão fresco cru; COZF – pinhão fresco cozido; CRCG – pinhão cru congelado; COZCG – pinhão cozido congelado

Quando o valor de F calculado (ou observado) é comparado com o valor de F tabelado, pode haver uma das duas situações a seguir: (a) F calculado < F tabelado, onde a hipótese de nulidade é aceita (H_0) e não houve diferenças nos fatores aplicados (tempo e temperatura), ou (b) F calculado > F tabelado, onde houve efeito nos fatores aplicados (H_1).

Nas tabelas 9, 10, 11 e 12 podem ser observados em todas as análises de variância, que o valor de F calculado foi maior do que o F tabelado. Isto indica a

hipótese de nulidade não é aceita (H_1) significando que o tempo (h) e as temperaturas (65, 75 e 85°C) aplicadas tiveram efeitos nos pinhões oriundos dos diferentes tratamentos, fresca, cozida e/ou congelada.

TABELA 9 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO CRF

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F calculado	F (5%) tabelado
Regressão	261,55	2	130,77	21,32	6,94
Resíduos	24,54	4	6,14		
Falta de Ajuste	24,05	2	12,03		
Erro Puro	0,49	2	0,24		
Total	286,09	6			

NOTA: CRF – pinhão fresco cru.

TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO COZF

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F calculado	F (5%) tabelado
Regressão	196,54	2	98,27	40,21	6,94
Resíduos	9,78	4	2,44		
Falta de Ajuste	6,90	2	3,45		
Erro Puro	2,89	2	1,45		
Total	206,33	6			

NOTA: COZF – pinhão cozido fresco.

TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO CRCG

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F calculado	F (5%) tabelado
Regressão	338,86	2	169,43	25,41	6,94
Resíduos	26,67	4	6,66		
Falta de Ajuste	17,48	2	8,74		
Erro Puro	9,18	2	4,59		
Total	365,53	6			

NOTA: CRCG – pinhão cru congelado.

TABELA 12 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA SEM INTERAÇÕES PARA A SECAGEM DO PINHÃO COZCG

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F calculado	F (5%) tabelado
Regressão	556,92	2	278,46	15,50	6,94
Resíduos	71,85	4	17,96		
Falta de Ajuste	71,75	2	35,88		
Erro Puro	0,096	2	0,05		
Total	628,77	6			

NOTA: COZCG – pinhão cozido congelado.

Ainda sobre os resultados da análise de variância, o tamanho relativamente pequeno dos resíduos (erro puro e falta de ajuste) indica que o modelo linear é adequado para o delineamento estatístico MSR. De modo a se dar prosseguimento na verificação da onde a resposta (umidade) de maior variação.

As figuras 22, 23, 24 e 25 descrevem os efeitos da resposta (umidade) frente aos fatores tempo e temperatura, em todos os tratamentos dados ao pinhão (CRF, COZF, CRCG, COZCG).

Na figura 22 para o pinhão CRF, o menor valor na tonalidade vermelho-verde (umidade = 7,23%) foi obtido quando foram utilizadas temperaturas próximas de 83°C durante 4h36min. Como o produto final será uma farinha, de acordo com a RDC 263 do BRASIL (2005), a umidade máxima permitida é até 15%, podendo ser considerados também os pontos onde a umidade alcança 14,53% com temperaturas de 69°C durante 3 horas.

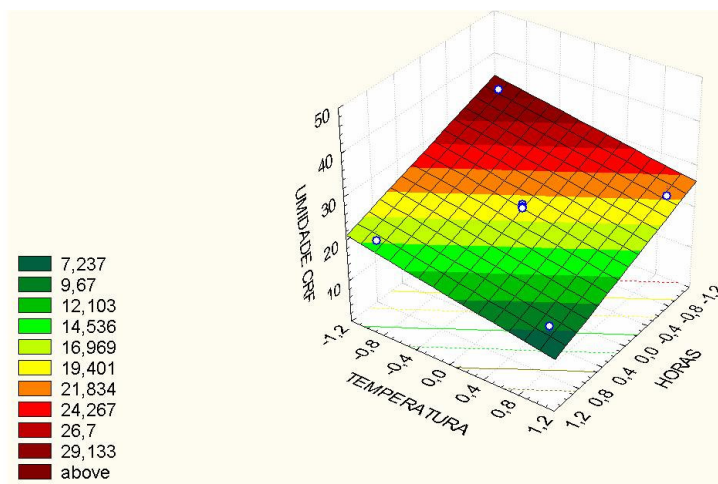


FIGURA 22 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO CRF SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA

Na figura 23 o menor valor de tonalidade vermelho-verde (umidade = 9,49%) no pinhão COZF foi obtido quando se utilizaram temperaturas de 85°C durante 5 horas podendo ser considerados os pontos onde a umidade alcança 13,51% em temperatura de 70°C durante 3h48min.

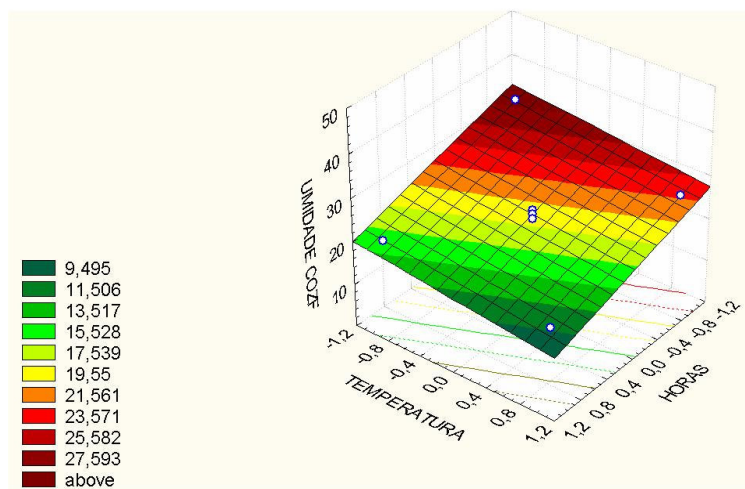


FIGURA 23 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO COZF SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA

Na figura 24, o menor valor de tonalidade vermelho-verde (umidade = 2,57%) no pinhão CRCG foi obtido quando se utilizaram temperaturas de 83°C durante 4h36min podendo ser considerados os pontos onde a umidade alcança 12,89% em temperatura abaixo de 65°C durante 3 horas.

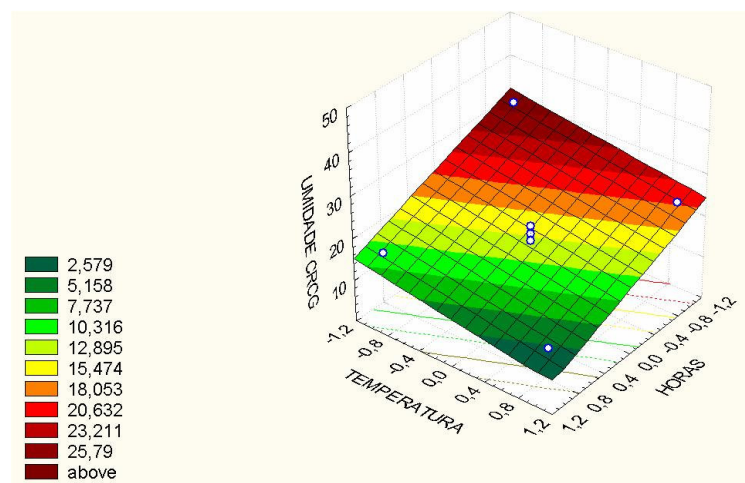


FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO CRCG SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA

Na figura 25, o menor valor de tonalidade vermelho-verde (umidade = 2,78%) no pinhão COZCG foi obtido quando se utilizaram temperaturas na faixa de

67 - 85°C durante 5 horas podendo ser considerados os pontos onde a umidade alcança 13,94% em qualquer temperatura cerca de 3 horas.

A temperatura foi o fator que mais teve influência no processo de secagem; para longos períodos de tempo em conjunto com temperaturas mais elevadas favoreceram a secagem com pronunciada diminuição dos teores de umidade.

Em resumo, na obtenção de farinhas das sementes da *Araucaria angustifolia*, as melhores condições de secagem para a CRF são temperaturas próximas de 69°C durante 3 horas; para COZF, temperaturas de 70°C por 3h48min; para CRCG, 65°C por 3 horas e para COZCG, a faixa de temperatura é mais ampla, podendo ser utilizadas temperaturas de 75°C durante 3 horas.

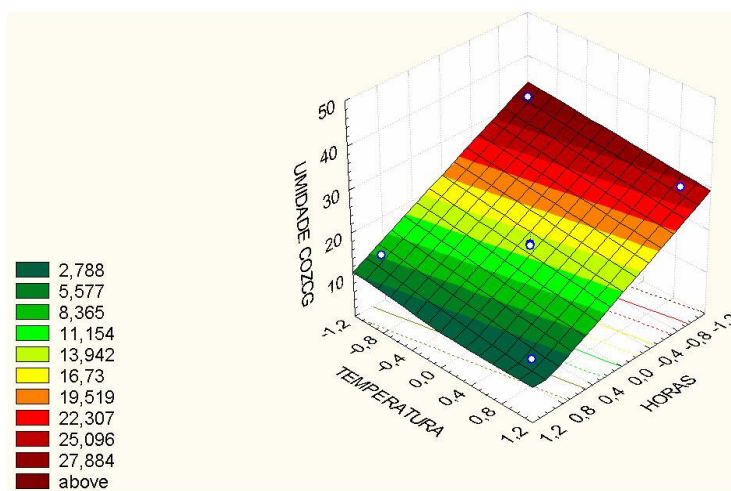


FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA UMIDADE DO PINHÃO COZCG SEM INTERAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA

4.4 CINÉTICA DE SECAGEM DOS PINHÕES

As taxas de secagem obtidas a partir das curvas de secagem (umidade versus tempo) foram calculadas considerando a perda da massa de água a cada hora ($t_s = \Delta m_{\text{água}} / \Delta t$).

De acordo com Santos (2003), no processo de secagem por convecção existem três fases que determinam a curva característica para cada tipo de produto,

onde estão representadas a taxa de secagem (eixo y) e o teor de umidade (eixo x). A fase inicial, é a taxa constante, com movimentação da água livre até a superfície do produto, seguida pela primeira fase de taxa decrescente onde o teor de umidade atinge o ponto de saturação das fibras. Na segunda fase da taxa decrescente, predomina o processo de difusão, ou seja, praticamente não existe mais água livre no produto e a perda de umidade torna-se muito pequena. O processo termina quando não há mais água livre no material.

No apêndice 10 são mostradas as equações potenciais necessárias para ajustar as curvas de cinética obtidas em todas as temperaturas de secagem. Assim como nas curvas de secagem, para valores do coeficiente de determinação (R^2) quanto mais próximos de 1,000 melhor será a representação das curvas.

As figuras 26, 27 e 28 mostram a cinética dos pinhões sob diferentes tratamentos em cada temperatura de secagem. Na primeira fase da secagem a taxa é constante, contudo, não foi observada nas curvas de taxa de secagem nas três temperaturas de secagem (65, 75 e 85°C).

A influência temperatura do ar de secagem diante do tratamento dado ao pinhão pode ser vista na figura 26. Na temperatura de 65°C, o pinhão COZF obteve a menor velocidade de secagem devido a água agregada durante o cozimento na gelatinização do amido, seguida pela CRF e a maior velocidade é verificada no CRCG, devido ao congelamento dado onde os cristais de gelo formados romperam os espaços intracelulares, com perdas de água por exsudação, também observado nas curvas de secagem.

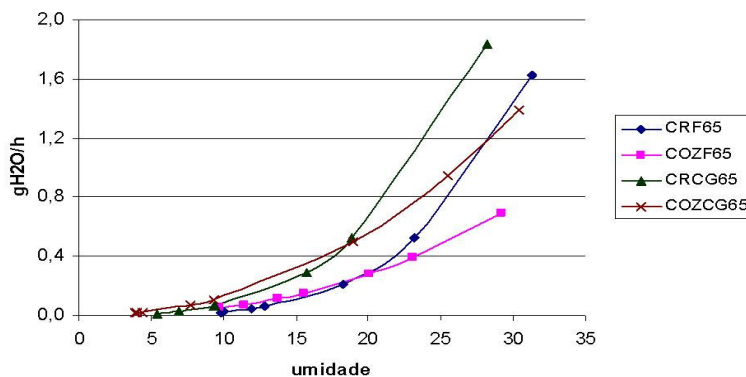


FIGURA 26 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 65°C
 NOTA: Valores médios das análises nas amostras feitas em triplicata. CRF; COZF; CRCG; COZCG:
 Pinhão cru fresco, cozido fresco, cru congelado e cozido congelado

Em 4 horas de secagem a umidade média dos pinhões foi de 11,78%. Ao redor de 10% de umidade a taxa de velocidade se mantém constante, e conforme a umidade vai diminuindo, maior a dificuldade em extrair a água, pois provavelmente está fortemente ligada. No final da secagem, as velocidades do pinhão COZF e CRF são semelhantes assim como as do CRCG e COZCG e a umidade média para todos os tratamentos foi de 7,26% em 8 horas de secagem.

Na temperatura de 75°C, a figura 27 mostra que a tendência muda inicialmente, para o pinhão CRF e o COZF, onde o CRF tem a menor velocidade de secagem, mas ao longo do período e até o final da secagem a velocidade do pinhão COZF e CRF voltam a ser semelhantes. Para os pinhões CRCG e o COZCG a tendência é a mesma observada na temperatura de 65°C.

Em 4 horas de secagem a umidade média dos pinhões foi de 10,81%. A taxa de velocidade de secagem dos pinhões manteve-se constante quando alcançou cerca de 7% de umidade. No final da secagem, a umidade média para todos os tratamentos foi de 6,35% em 8 horas de secagem.

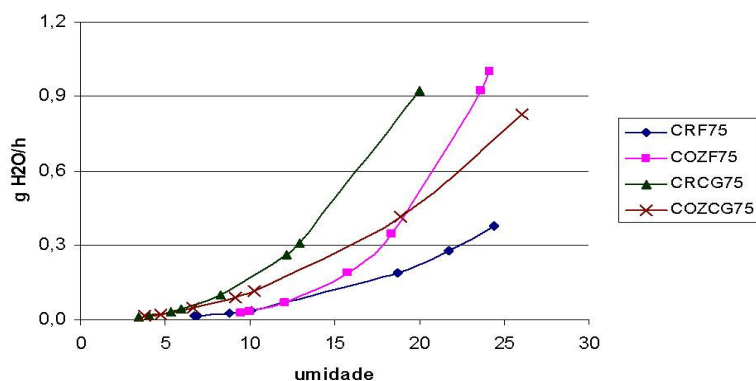


FIGURA 27 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 75°C
 NOTA: Valores médios das análises nas amostras feitas em triplicata. CRF; COZF; CRCG; COZCG:
 Pinhão cru fresco, cozido fresco, cru congelado e cozido congelado

Na figura 28 mostra que na temperatura de 85°C, assim como ocorreu na de 65°C, as menores velocidades de secagem foram observadas nos pinhões COZF e CRF e as maiores, no CRCG e COZCG, mantendo estas condições até o final da secagem.

Em 4 horas de secagem a umidade média dos pinhões foi de 8,43%. A taxa de velocidade de secagem dos pinhões manteve-se constante quando alcançou

cerca de 5% de umidade. No final da secagem, a umidade média para todos os tratamentos foi de 2,94% em 8 horas de secagem.

Quando cada temperatura de secagem é comparada com o tratamento dado ao pinhão verificou-se que quanto maior a temperatura do ar de secagem, maior a velocidade, ou seja, em temperaturas de 85°C foram observadas as maiores velocidades de secagem. A redução da temperatura implicou em velocidades de secagem menores, em temperaturas de 65°C as velocidades de secagem foram menores com exceção do pinhão COZF a 75 °C.

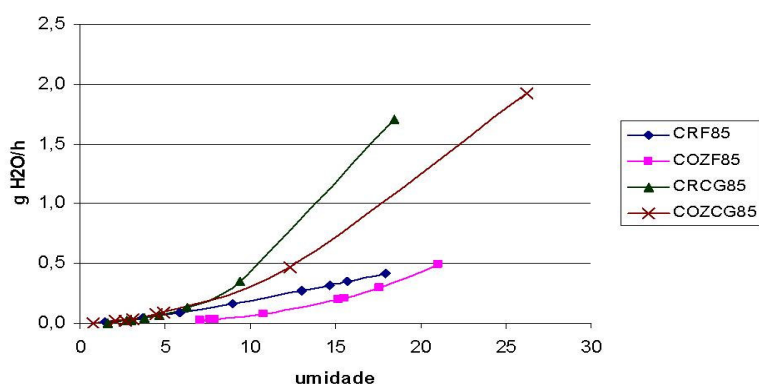


FIGURA 28 - CINÉTICA DE SECAGEM DO PINHÃO SOB DIFERENTES TRATAMENTOS A 85°C
 NOTA: Valores médios das análises nas amostras feitas em triplicata. CRF; COZF; CRCG; COZCG:
 Pinhão cru fresco, cozido fresco, cru congelado e cozido congelado

4.5 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS FARINHAS DE PINHÃO.

Sendo o pinhão da *Araucaria angustifolia* uma semente recalcitrante, apenas a secagem não seria o suficiente para armazená-la de forma a não comprometer sua viabilidade, por isso a opção de transformá-la em farinha foi também uma alternativa para sua conservação e para uma maior disponibilidade fora da sazonalidade de produção.

Após a secagem por cerca de 5 horas, as farinhas obtidas foram as cruas frescas (CRF) a 65, 75 e 85°C, cozidas frescas (COZF) a 65, 75 e 85 °C, cruas congeladas (CRCG) a 65, 75 e 85°C e cozidas congeladas (COZCG) a 65, 75 e 85°C. A tabela 13 mostra os resultados das análises da composição centesimal das farinhas de pinhão obtidas.

TABELA 13 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/%) DAS FARINHAS DOS PINHÕES SUBMETIDOS AOS DIFERENTES TRATAMENTOS E TEMPERATURAS DE SECAGEM DURANTE 5 HORAS

Tratamento (1)	UMIDADE	PROTEÍNAS (2)	LIPÍDIOS (2)	CINZAS (2)	FIBRA ALIMENTAR (2)	CARBOIDRATOS (2)
CRF65	8,29 ± 0,29 Ca	3,07 ± 0,06 Aa	6,39 ± 0,35 Ba	2,53 ± 0,14 Aba	6,45 ± 0,54 Aa	81,56 Ba ^(3, 4)
CRF75	6,34 ± 0,49 Db	2,97 ± 0,19 Aa	3,63 ± 0,32 Aa	2,84 ± 0,11 Aba	6,71 ± 0,62 Aa	83,84 Ba
CRF85	5,75 ± 0,80 Cb	3,14 ± 0,23 Aa	9,88 ± 0,29 Aa	2,87 ± 0,11 Ba	7,06 ± 0,20 Aa	77,04 BCb
COZF65	13,88 ± 0,34 Aa	3,41 ± 0,02 Aa	5,14 ± 0,56 Aa	3,01 ± 0,80 Aa	5,11 ± 0,11 Ba	79,38 Cb
COZF75	12,40 ± 0,35 Bb	3,30 ± 0,10 Aa	7,34 ± 0,52 Aa	3,33 ± 0,23 Aa	5,26 ± 0,25 BCa	80,77 Ca
COZ F85	11,44 ± 0,55 Bc	3,30 ± 0,16 Aa	7,69 ± 0,78 Aa	3,43 ± 0,35 Aa	5,27 ± 0,25 Ba	80,30 Ca
CRCG65	8,62 ± 0,29 Cb	3,03 ± 0,31 Aa	4,20 ± 0,66 Ba	2,45 ± 0,34 Ba	5,89 ± 0,30 ABa	84,43 Aa
CRCG75	8,23 ± 0,37 Cb	2,67 ± 0,05 Aa	4,43 ± 0,49 Aa	2,53 ± 0,12 Ba	6,03 ± 0,24 ABa	84,53 Aa
CRCG85	13,86 ± 0,18 Aa	2,81 ± 0,18 Aa	6,86 ± 0,36 Aa	2,76 ± 0,02 Ba	6,35 ± 0,45 Aa	81,22 Bb
COZCG65	12,29 ± 0,31 Bb	2,45 ± 0,20 Aa	6,17 ± 0,19 Ba	2,04 ± 0,23 Ba	4,18 ± 0,18 Ca	84,95 Aa
COZCG75	15,20 ± 0,50 Aa	3,22 ± 0,08 Aa	6,60 ± 0,61 Aa	2,41 ± 0,23 Ba	4,83 ± 0,21 Ca	82,94 BCb
COZCG85	12,15 ± 0,19 Bb	2,63 ± 0,01 Aa	7,28 ± 0,50 Aa	2,41 ± 0,46 Ba	4,47 ± 0,46 Ca	83,21 Aa

NOTA: (1) CFR - cru fresco; CRCG - cru congelado; COZF - cozido fresco; COZCG - cozido congelado. Os numerais 65, 75, 85 colocados ao lado das identificações aos tratamentos correspondem as temperaturas de secagem em graus Celsius. Valores médios das análises das amostras feitas em triplicata.

(2) Valores em base seca.

(3) Valores na coluna com mesma letra maiúscula indicam que as farinhas não diferem estatisticamente entre si em função das temperaturas ao nível de 5%.

(4) Valores na coluna com mesma letra minúscula indicam que as temperaturas 65, 75, e 85°C não diferem estatisticamente entre si em função da farinha (CRF, CRCG, COZF e COZCG) ao nível de 5%.

Nas farinhas de pinhão, a umidade das COZF65, COZF75 e COZF85 quando comparadas as farinhas CRF65, CRF75 e CRF85 apresentaram aumentos de 67%, 95% e 98% respectivamente, e em conformidade com a legislação (BRASIL, 2005) que preconiza teores abaixo de 15%. A farinha COZCG65 teve um ganho de 42% quando comparada com a CRCG65; COZCG75 aumentou 84,69% em relação a CRCG75 e a COZCG85 uma perda de 12,34% comparada a CRCG85.

Convém lembrar que as sementes colocadas na secagem antes de serem transformadas em farinhas, possuíam diferentes teores de umidade e foram secas por aproximadamente 5 horas. Para alcançar as exigências da legislação (BRASIL, 2005) cuja umidade não deve exceder de 15%, a farinha COZCG75 necessitaria de um período maior de secagem. A umidade apresentou diferenças estatísticas (H_1) tanto em função das farinhas com as temperaturas 65, 75 e 85°C, quanto em função de cada temperatura para as farinhas CRF, CRCG, COZF e COZCG.

Para as proteínas, embora as farinhas COZCG65 e CRCG75 tenham apresentado valores de 11% maiores quando comparadas com CRF65 e CRF75 e a COZF85 um valor de 5% maior que a CRF85, não foram estatisticamente significativos a 5% nos diferentes tratamentos em função de cada temperatura, nem com o tratamento de cada farinha em função das temperaturas (H_0).

Nos lipídios, as maiores perdas foram verificadas na farinha COZF65 (20%) e COZF85 (22,2%) quando comparadas com CRF65 e CRF85. Na farinha COZF75 houve um aumento de 102% em relação a farinha CRF75. As farinhas COZCG65 e COZCG75 tiveram aumento de quase 50% quando comparadas com as CRCG65 e CRCG75 e a farinha COZCG85 teve um ganho de apenas 6% em relação a CRCG85. As diferenças significativas foram observadas no tratamento dado as farinhas com relação a temperatura de 65°C (H_1). As diferenças nos teores de lipídios nas farinhas são explicadas pelos efeitos da temperatura na secagem e pela presença do gérmen na semente processada.

Nas cinzas, os aumentos nos teores foram verificadas nas farinhas COZF quando comparadas as CRF e as perdas, nas farinhas COZCG comparadas as CRCG em todas as temperaturas utilizadas. As diferenças estatísticas foram observadas no tratamento dado as farinhas em relação as temperaturas 65, 75 e 85°C (H_1), mas não em função de cada temperatura com as farinhas (H_0).

Na fibra alimentar, foi verificado perdas em torno de 25% nas farinhas COZF e COZCG em todas as temperaturas utilizadas. Semelhantemente as cinzas, as diferenças estatísticas observadas foram no tratamento dado as farinhas em relação as temperaturas 65, 75 e 85°C (H_1), mas não em função de cada temperatura com os tratamentos dados ao pinhão (H_0).

Para os carboidratos, foram observadas perdas nas farinhas COZF65, COZF75 e COZCG75 quando comparadas as farinhas CRF65, CRF75 e COZCG75. As diferenças estatísticas observadas foram quanto ao tratamento dado às farinhas com relação as temperaturas 65, 75 e 85°C (H_1), e em função de cada temperatura com as farinhas (H_1), embora as determinações tenham sido por meio de cálculo por diferença.

As análises de covariância realizadas pelo programa MSTAT-C (MICHIGAN STATE UNIVERSITY, 1989) compararam as farinhas de diferentes tratamentos em função de cada temperatura com o tratamento de cada farinha em função das temperaturas. O resultado foi que as farinhas diferenciam-se muito mais pelas temperaturas utilizadas do que pelos tratamentos a que foram submetidas. No primeiro caso, houve diferenças significativas para todas as análises, com exceção das proteínas. No último, as únicas diferenças significativas observadas foram nas análises de umidade e carboidratos.

Quando são comparados os teores de fibras das sementes de *Araucaria angustifolia* com os das farinhas obtidas, são observadas diminuições bruscas destes teores. Para as cinzas, os ganhos e perdas são proporcionais, ou seja, se houve perda na semente COZCG, isto também será refletido para a sua farinha. Para os lipídios, embora tenha havido perdas nas sementes COZF e COZCG, suas farinhas acompanharam essas perdas somente nas arinhas COZF65 e COZF85. As diferenças observadas têm relação com mudanças físicas provocadas por gradientes de temperatura e umidade durante o processo de secagem das sementes. Esses gradientes ocasionam expansão, contração e alterações na densidade e porosidade, com danos nos tecidos vegetais pela desintegração das membranas celulares, alterações nos lipídios que as constituem e até a desnaturação de proteínas. Segundo Camacho (2004), a sensibilidade ao dano térmico depende da espécie, genótipo, teor de água, tempo de exposição e velocidade de secagem. No que diz respeito as fibras, as diferenças nos teores são devido a moagem das sementes na obtenção de farinha, causadas pelo corte do endosperma na redução do tamanho das partículas das sementes sob diferentes tratamentos (cozimento, congelamento). De acordo com Andrade (2006), este procedimento é o responsável pela quebra das fibras na semente, reduzindo seus teores na farinha.

As farinhas de pinhão obtidas (Tabela 13) foram comparadas com as farinhas comerciais de mandioca, milho e trigo, cuja composição centesimal está apresentada na tabela 14.

TABELA 14 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE FARINHAS COMERCIAIS

FARINHAS	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g%)					
	UMIDADE	PROTEÍNAS	LIPÍDIOS	CINZAS	FIBRA ALIMENTAR	CARBOIDRATO
MANDIOCA	9,78	1,82	0,56	0,70	5,66	81,48
MILHO	10,91	6,93	3,86	1,45	13,40	76,84
TRIGO	11,92	10,33	0,98	0,47	2,70	76,31

FONTE: USDA (2001).

Em relação ao teor de lipídios, as farinhas CRCG65 (4,20%) e CRCG75 (4,43) assemelham-se a farinha de milho, cujo teor é de 3,86%. Quanto ao teor de fibras, com exceção das farinhas cozidas congeladas (COZCG) e da CRF85, todas as farinhas de pinhão tem valores semelhantes a de mandioca. Quanto aos teores

de proteínas, as farinhas de pinhão possuem valores que estão entre as de mandioca e milho. Nos teores de cinzas, as farinhas de pinhão possuem teores altos diferenciando-se das de mandioca, milho e trigo.

4.6 ATIVIDADE DE ÁGUA (AW) DAS FARINHAS DE PINHÃO

Mais importante do que medir a porcentagem de água em peso, é medir sua atividade de água (a_w), pois quando a umidade de um produto é baixa, as reações químicas ocorrem com menor velocidade, devido a menor mobilidade de substrato/enzimas. A a_w sofre alterações conforme o teor de umidade do alimento, ou seja, a_w aumenta em função do teor de umidade. Fixando-se um determinado tempo de secagem, a a_w aumenta com a diminuição da temperatura. Por outro lado, a uma dada temperatura fixa, a a_w diminui com o aumento do tempo de secagem (CANO-CHAUCA, 2004). Na tabela 15, estão os valores obtidos das a_w das farinhas de sementes da *Araucaria angustifolia* e também de algumas farinhas de procedência comercial. Como havia sido feita a desidratação das sementes para alcançar os teores de umidade conforme preconiza BRASIL (2005) com teores abaixo de 15%, tornou-se necessário saber também a disponibilidade de água, de forma que não houvesse dúvidas quanto a viabilidade de conservação das farinhas.

TABELA 15 - ATIVIDADE DE AGUA E UMIDADE DAS FARINHAS DE PINHÃO E COMERCIAIS

FARINHAS	TEMPERATURA DE SECAGEM (°C)	UMIDADE (%b.u) ¹	AW
CRF	65	8,29	0,492
CRF	75	6,34	0,421
CRF	85	5,75	0,351
CRCG	65	8,62	0,454
CRCG	75	8,23	0,451
CRCG	85	13,86	0,715
COZ F	65	13,88	0,697
COZ F	75	12,40	0,665
COZ F	85	11,44	0,580
COZCG	65	12,29	0,663
COZCG	75	15,20	0,819
COZCG	85	12,15	0,654
TRIGO	nd	11,92	0,473
MILHO	nd	10,91 ⁽²⁾	0,515
MANDIOCA	nd	9,78 ⁽²⁾	0,428

NOTA: CRF = cru fresco; CRCG = cru congelado; COZF = cozido fresco; COZCG = cozido congelado.

FONTE: ⁽¹⁾ %/g = corresponde a umidade das amostras em base úmida.

⁽²⁾ USDA (2001)

O valor médio da a_w para cada tipo de farinha e, ignorando suas temperaturas de secagem, foram 0,421 para a CRF; 0,540 para a CRCG; 0,647 para a COZF e 0,712 para COZCG. Para as farinhas comerciais o a_w médio foi de 0,472. Conforme citado anteriormente, relação entre a_w e umidade para alimentos do tipo farinhas para diversos alimentos, são umidades de 10 a 12%, com a_w entre 0,600 a 0,750. Atividade de Água abaixo de 0,600 retarda a atividade microbiana. Quando os valores de a_w das farinhas de pinhão foram comparadas com as comerciais observou-se valores próximos e dentro do recomendado por BRASIL (2005). As únicas exceções foram as farinhas COZCG75 e CRCG85, sugerindo a necessidade de um período maior de secagem. Contudo quando analisados os valores de a_w , apenas as CRF, em todas as temperaturas de secagem (65, 75 e 85°C), CRCG (65 e 75°C) e COZF (85°C), num total de seis, apresentando valores similares ao das farinhas comerciais e adequadas a armazenagem, dificultado deste modo o crescimento de eventuais microorganismos contaminantes. A ordem crescente de a_w para as farinhas foi: CRF85 < CRF75 < CRCG75 < CRCG65 < CRF65 < COZF85 < COZCG85 < COZCG65 < COZF75 < COZF65 < CRCG85 < COZCG75.

4.7 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DOS GÉIS

De acordo com Hoover (2001) as propriedades de gelatinização e inchamento são controlados em parte pela estrutura da amilopectina (comprimento da cadeia, peso molecular e extensão das ramificações), composição do amido (quantidades de amilose e amilopectina), e de regiões cristalinas e amorfas. Como as regiões cristalinas do grânulo de amido são compostas por amilopectina, a extensão da cristalinidade é refletida na temperatura de gelatinização.

4.7.1 Temperatura de Gelatinização

Crochet (2005) relacionou os tipos cristalinos de padrões de raio-x com as temperaturas de gelatinização. O padrão do tipo A é mais cristalino porque possui grandes quantidades de cadeias curtas de amilopectina - responsável pela formação de duplas hélices, o que aumenta a temperatura de gelatinização. O padrão do tipo B, por sua vez, possui baixa quantidade dessas cadeias curtas apresentando baixas temperaturas de gelatinização, ou seja, quanto maior a energia para gelatinizar, mais cristalino é o amido.

O milho possui uma alta temperatura de gelatinização, comprovando o padrão A de raio-X pela formação de cadeias curtas de amilopectina. A mandioca por sua vez, possui baixa temperatura de gelatinização, com cadeias de amilopectina longas, configurando um padrão do tipo C_b, que é uma mistura de A e B, com a letra subscrita b, que significa uma semelhança maior com o padrão de raio-X do tipo B. Na tabela 16 estão os valores obtidos na gelatinização das farinhas de pinhão e dos padrões usados como referência (mandioca e milho).

TABELA 16 – TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO (°C) DAS FARINHAS DE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* E DE MANDIOCA E MILHO COMERCIAIS

FARINHAS	TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO (°C)			
	GEL	GEL + SACAROSE 10%	GEL + HCl 0,1M	GEL + ÓLEO DE SOJA (6%)
CRF65	67	68	67	68
CRF75	69	75	69	70
CRF85	68	75	69	70
CRCG65	67	66	66	65
CRCG75	62	66	60	62
CRCG85	65	64	64	66
COZF65	85	89	83	88
COZF75	87	85	82	84
COZF85	88	89	80	88
COZCG65	85	78	75	85
COZCG75	80	84	76	83
COZCG85	86	87	83	89
MANDIOCA ⁽¹⁾	68	65	70	64
MILHO ⁽¹⁾	83	81	85	80

NOTA: (1) Farinhas comerciais utilizadas como padrão de referência para o teste

As farinhas de pinhão cruas (fresca e congelada) apresentaram menores temperaturas de gelatinização, fato confirmado por Bello-Pérez (2006) com o amido de pinhão, formando géis de textura longa e viscosa. Estes géis assemelham-se ao de mandioca, sugerindo serem constituídas por cadeias longas de amilopectina, com

possível difração de raio-X do tipo B. Enquanto que as farinhas de pinhão cozidas (fresca e congelada) obtiveram temperaturas de gelatinização mais elevadas com géis opacos e textura curta, aparentando serem semelhantes ao gel de milho que são constituídos de cadeias curtas de amilopectina. A diferença entre as farinhas de pinhão na temperatura de gelatinização e característica do gel pode estar relacionada ao tratamento com calor e umidade, que provocam mudanças estruturais no amido, com reorganização das cadeias nas regiões amorfas ou cristalinas, resultando em cristais mais estáveis com aumento na faixa de temperatura de gelatinização, o que altera também o padrão de cristalinidade (ABAM, 2003).

4.7.2 Retrogradação e Sinerese

A retrogradação ocorre quando os polímeros do amido gelatinizado – a amilose mais rapidamente do que a amilopectina, reassociam-se numa estrutura mais ordenada. Quando uma pasta de amido é deixada em repouso, a tendência observada é o estabelecimento de ligações intermoleculares com a formação de um gel. Estas ligações aumentam durante este período, tornando a rede mais firme e compacta, em diferentes graus segundo o número, tamanhos e distribuição da região micelar. Outras condições também devem ser consideradas na qualidade do gel de amido que decorrem das características estruturais dos amidos, como teor de amilose, comprimento das cadeias de amilopectina, teores de lipídios, distribuição no tamanho dos grânulos; os quais afetam as propriedades funcionais do amido (ABAM, 2003). A tabela 17 mostra os valores relativos de água liberada (mL) dos géis das farinhas de pinhão após 7 dias de armazenamento a 4 °C.

O teor de amilose determinado no pinhão *in natura* (CRF) foi de 22,5%. Valores aproximados foram também encontrados por Bello-Pérez (2006), de 25,0%; e Cordenunsi (2004), de 29,6%. A variação nos teores de amilose pode ocorrer de acordo com as condições edafoclimáticas e do desenvolvimento da semente (FERNDANEZ, 2003). Os teores amilose encontrados na literatura (HOOVER, 2001) para o milho (28%) e mandioca (17%) ajudaram a prever qual deveria ser o comportamento do gel de pinhão, pois o esperado era que a retrogradação da

mandioca deveria ser menor do que a do milho pela grande diferença do teor de amilose entre eles, o que de fato ocorreu.

TABELA 17 - SINERESE ⁽¹⁾ DOS GÉIS DE FARINHA DE PINHÃO E DE MILHO E MANDIOCA

FARINHAS	SINERESE (mL)		
	GEL	GEL + SACAROSE 10%	GEL + ÓLEO DE SOJA (6%)
CRF65	1,80	1,30	5,57
CRF75	0,30	0	0
CRF85	1,06	0,57	0,43
CRCG65	0,12	0	0,33
CRCG75	0,35	0,12	0
CRCG85	0,88	0,15	0,73
COZF65	7,83	13,07	14,43
COZF75	4,93	5,87	3,20
COZF85	3,13	3,37	1,80
COZCG65	3,07	2,70	2,97
COZCG75	3,07	3,57	3,70
COZCG85	3,57	4,20	3,23
MANDIOCA ⁽²⁾	0	0	0
MILHO ⁽²⁾	8,87	8,33	9,70

NOTA: (1) A sinerese foi determinada pela quantidade de água (em mL) liberada de 50 mL do gel armazenado durante 7 dias a temperatura de $\pm 4^\circ\text{C}$.

(2) Farinhas comerciais utilizadas como padrão de referência para o teste

Todas as soluções de farinha formaram géis, com exceção das soluções com HCl 0,1M, que logo após a gelatinização sofreram hidrólise, não sendo possível fazer o acompanhamento da retrogradação. Para os padrões utilizados (mandioca e milho), verificou-se que para a farinha de mandioca, a consistência do gel aumentou com o resfriamento, ao contrário do milho. O gel de mandioca não retrogradou, mas o de milho sim, com grandes quantidades de água liberada. As moléculas mais longas da amilose na mandioca têm uma tendência menor a retrogradação e forças de ligação mais elevadas quando comparada a amilose de cereais, que possuem baixo grau de polimerização.

As características viscoelásticas podem determinar o potencial de aplicação do gel. Os amidos de cereais são mais consistentes, opacos e de viscosidades mais baixas, geralmente usadas na elaboração de sobremesas. Amidos de tuberosas são mais frágeis, com alta viscosidade e transparência (ou translucidez), sendo muito aplicados na indústria de engomagem.

Durante a armazenagem, as farinhas cruas frescas e congeladas (CRF e CRCG) apresentaram pouca ou quase nenhuma sinérese, similar ao verificado na mandioca, sugerindo para o presente estudo, que as farinhas CRF e CRCG devem

possuir longas cadeias, pressupondo um padrão de raio-X semelhante ao tipo B, onde houve gelatinizações em temperaturas mais baixas.

As farinhas cozidas frescas e congeladas ao contrário, tiveram uma alta retrogradação com liberação de água durante todo período observado, podendo estar associado ao tratamento hidrotérmico (cozimento) com reassociação molecular, apresentando comportamento semelhante ao da farinha de milho, sugerindo possuir curtas cadeias e sugerindo uma difração de raio-X do tipo A.

Na composição de um alimento, são adicionados ingredientes tais como açúcares, acidulantes e gorduras, sendo importante prever seu comportamento na qualidade sensorial com a finalidade de promover os ajustes necessários na formulação do produto. Crochet (2005) analisou o comportamento calorimétrico de amidos com difrações do tipo A e B dissolvidos em água e em soluções de sacarose a 30% verificando que há um pequeno, mas mensurável aumento na temperatura de gelatinização, devido a competição do açúcar pela água, aumentando a retrogradação, o que também foi verificado por Germani (1981) e no presente trabalho.

Os lipídios inibem o movimento da água dentro dos grânulos, reduzindo o inchamento e lixiviação da amilose, diminuindo a retrogradação. Segundo Germani (1989), a efetividade dos lipídios na diminuição da velocidade de retrogradação aumenta conforme o tamanho das cadeias diminui. O óleo de soja utilizado neste estudo é composto por 61% de ácidos graxos poliinsaturados (ácido linolênico e linoléico), 25% de monoinsaturados (ácido oléico) e 15% de saturados (ácido palmítico e esteárico), onde o tamanho da cadeia dos ácidos graxos obedece a seguinte ordem: Acido palmítico < Acido esteárico < ácido oléico < ácido linoléico < ácido linolênico (SOLOMONS, 1996). Deste modo, sendo a maior parte dos ácidos graxos do óleo de soja composta por cadeias grandes de ácidos linoléicos e linolênicos, este tipo de gordura não contribuiu na diminuição da retrogradação.

A farinha que mais retrogradou foi a COZF65 seguida pela COZF75 em todas as soluções utilizadas (exceção do ácido que hidrolisou) e a que teve a menor sinérese foi a CRF75 seguida pela CRF85 e CRF65. A ordem decrescente de retrogradação observada foi: COZF65 > COZF75 > COZF85 > COZCG85 > COZCG75 > COZCG65 > CRCG 85 > CRCG75 > CRCG65 > CRF65 > CRF85 > CRF75.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Segundo a ABAM (2003), o reconhecimento da origem botânica através da microscopia é uma ferramenta na descoberta de fraudes ocasionadas por misturas indevidas de produtos de diferentes origens botânicas. Neste trabalho, foi possível visualizar danos estruturais das paredes dos grânulos nos tratamentos térmicos (cocção/congelamento), bem como os efeitos estruturais decorrentes da secagem em diferentes temperaturas (65, 75 e 85°C) observados na medida em que esta aumentava. As figuras 29 a 34 mostram a caracterização morfológica dos grânulos de amido das farinhas de pinhão.

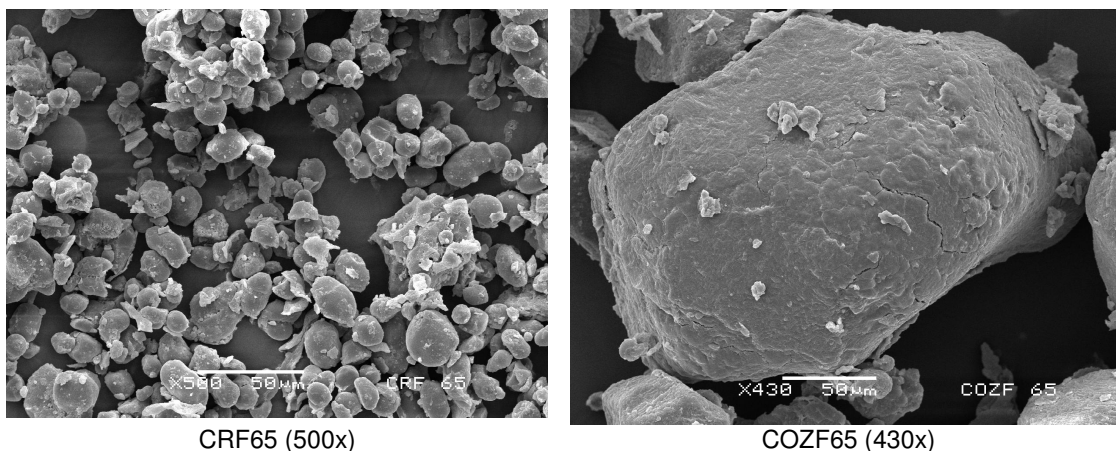
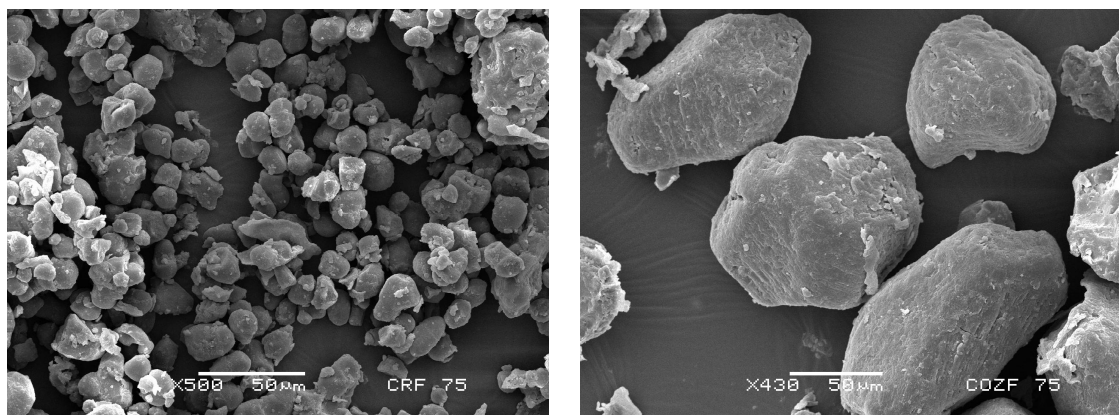


FIGURA 29 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF65 E COZF65

NOTA: CRF65 = crua fresca; COZF65 = cozida fresca. Os numero 65 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

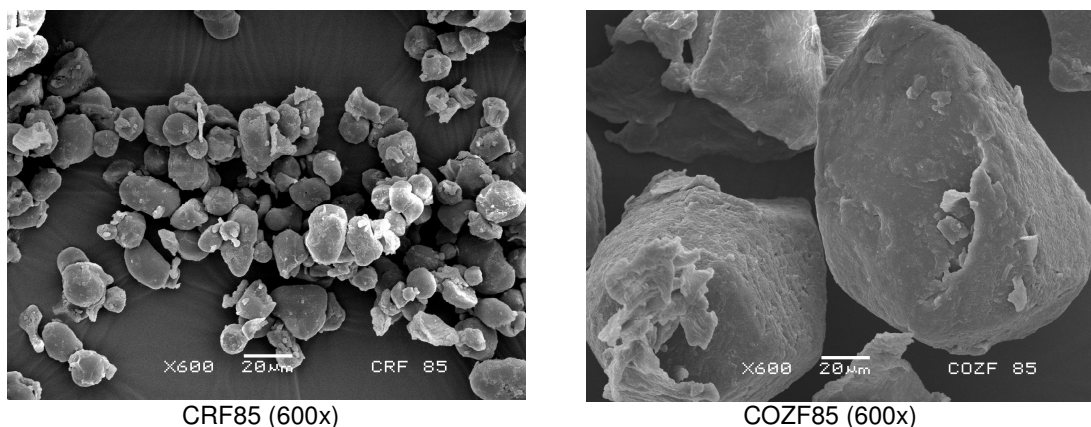
Os grânulos da semente de pinhão CRF nas figuras 29, 30 e 31 apresentam morfologia similar ao amido da araruta (*Maranta arundinacea*) e do amido de mandioca (*Manihot esculenta*), apresentando formato elipsóide com alguns côncavo-convexos característicos, diferindo nos diâmetros, que estão entre 10 e 15 µm. Os grânulos da semente de pinhão COZF apresentaram morfologia poliédrica similar ao açafrão (*Curcuma longa*), mas com um diâmetro dez vezes maior que CRF, entre 100 e 120 µm.



CRF75 (500x) COZF75 (430x)
 FIGURA 30 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF75 E COZF75

NOTA: CRF75 = crua fresca; COZF75 = cozida fresca. Os numero 75 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

Os diâmetros dos grânulos de amido das amostras das sementes cozidas são dez vezes maiores do que das cruas, devido a adsorção das moléculas de água na estrutura do grânulo de amido da farinha durante a cocção, fato também confirmado por Gama (2006).

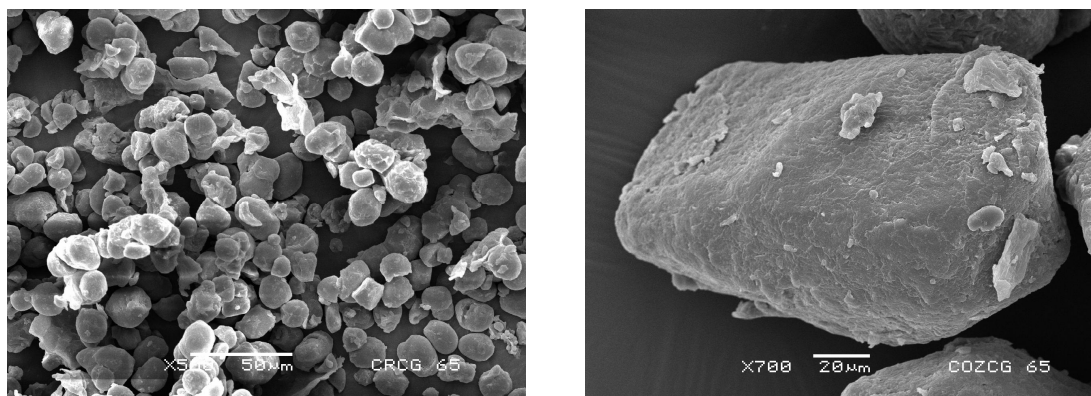


CRF85 (600x) COZF85 (600x)
 FIGURA 31 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRF85 E COZF85

NOTA: CRF85 = crua fresca; COZF85 = cozida fresca. Os numero 85 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

Nas figuras 32, 33 e 34 são apresentadas as microscopias dos grânulos das farinhas CRCG e COZCG. Foi possível visualizar mudanças físicas e danos estruturais nos grânulos de farinhas devido a perda de nutrientes (proteínas e lipídios) por cocção (CORDENUNSI, 2004; GAMA, 2006), pelos efeitos físicos da moagem na redução do tamanho das partículas (e fibras), e da temperatura de secagem. Estas alterações foram mais evidenciadas nas farinhas COZF pela maior

fragmentação; como também nas farinhas COZCG. A manutenção da integridade dos grânulos influencia no comportamento de retrogradação e sinérese dos géis, ou seja, quanto maior o dano ao grânulo, maior também será a sinérese do gel.



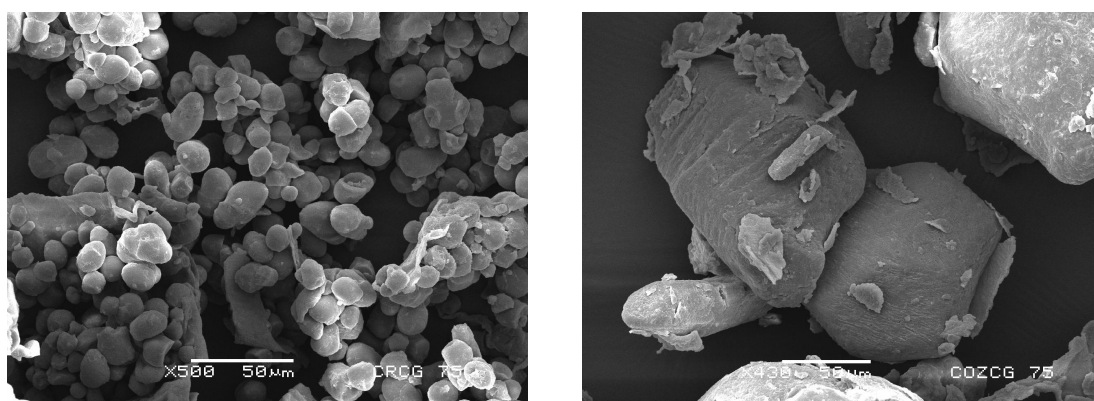
CRCG65 (500x)

COZCG65 (700x)

FIGURA 32 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG65 E COZCG65

NOTA: CRCG65 = crua congelada; COZCG65 = cozida congelada. Os numero 65 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

A maior sinérese foi observada na farinha COZF65, seguida pela COZF75 e COZF85. Contudo, apesar das farinhas COZCG apresentarem mais danos à estrutura, e terem retrogradado, esta foi menor do que nas cozidas frescas COZF.



CRCG75(500x)

COZCG75(430x)

FIGURA 33 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG75 E COZCG75

NOTA: CRCG75 = crua congelada; COZCG75 = cozida congelada. Os numero 75 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

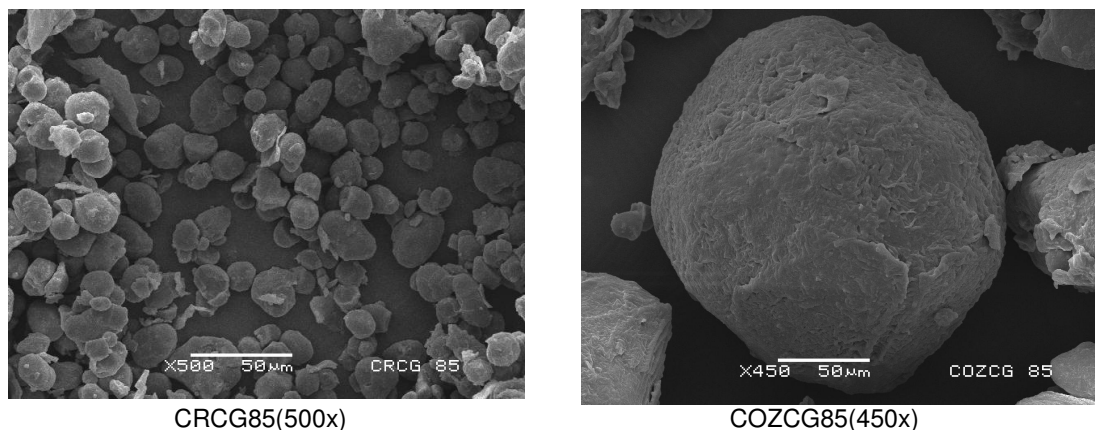


FIGURA 34 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GRÂNULOS DAS FARINHAS DE PINHÃO CRCG85 E COZCG85

NOTA: CRCG85 = crua congelada; COZCG85 = cozida congelada. Os numero 85 colocado ao lado das identificações corresponde a temperatura de secagem em graus Celsius

Algumas diferenças estruturais podem ser ressaltadas quando as microscopias de varredura deste trabalho são comparadas aos de Gama (2006). As amostras de Gama (2006) foram amidos liofilizados apresentando maiores transformações estruturais, aglomerações e aderências, enquanto as da autora foram farinhas desidratadas em estufa convectiva com umidades inferiores a 15%. As amostras também não foram mantidas sob visualização no microscópio eletrônico por tempo superior a 15 minutos, para que não houvesse o risco de destruição da amostra por rompimentos e rachaduras, o que poderia interferir com a avaliação morfológica da amostra.

Em resumo, os grânulos dos pinhões cozidos (COZF e COZCG) são dez vezes maiores que os pinhões crus devido à gelatinização de sua farinha. 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.

5 CONCLUSÕES

Na composição centesimal das sementes as maiores perdas foram nas cozidas frescas, quando comparadas com as cruas frescas nos teores de umidade (2%), lipídios (15%) e carboidratos (2%). Por outro lado, houve um aumento significativo nos teores de fibras (10%). Os teores de cinzas e proteínas não foram significativos. Na semente cozida congelada houve perdas na umidade (5%), lipídios (14,74%) e cinzas (20%). O aumento mais significativo foi no teor de fibras (4,75%) e carboidratos (2,88%). O teor de proteínas, como observado na semente cozida fresca, também não foi significativo.

Segundo a Metodologia de Superfície de Resposta, as melhores condições de secagem das sementes foram em temperaturas próximas de 69°C durante 3 horas para a semente crua fresca; para cozida fresca, temperaturas de 70°C por 3h48min; para crua congelada, 65°C por 3 horas e para cozida congelada, a faixa de temperatura é mais ampla, podendo ser utilizadas temperaturas de 75°C durante 3 horas.

Quanto à cinética de secagem, a menor velocidade de secagem foi observada na semente cozida fresca e a maior na crua congelada nas temperaturas de 65°C e 85°C.

Nas farinhas de pinhão, a umidade das cozidas frescas a 65°C, a 75°C e a 85°C quando comparadas as farinhas cruas frescas a 65°C, a 75°C e a 85°C apresentaram ganhos de 67%, 95% e 98% respectivamente, e em conformidade com a legislação (BRASIL, 2005) que preconiza teores abaixo de 15%. A farinha cozida congelada a 65°C teve um ganho de 42% quando comparada com a crua congelada a 65°C; a cozida congelada a 75°C aumentou 84,69% em relação a crua congelada a 75°C e a cozida congelada a 85°C uma perda de 12,34% comparada a crua congelada a 85°C. Somente a farinha cozida congelada a 75°C apresentou um teor de umidade acima da legislação (15,2%).

Para as proteínas, embora as farinhas cozidas frescas e as cozidas congeladas tenham apresentado diferenças nos valores, não foram estatisticamente significativas a 5% nos diferentes tratamentos em função de cada temperatura, nem com o tratamento de cada farinha em função das temperaturas (H_0).

Nos lipídios, as diferenças nos teores são pouco significativos quanto ao tratamento dado (cozimento e congelamento) e mais significativo nas temperaturas de 65°C

Nas cinzas, os aumentos foram verificados nas farinhas cozidas frescas quando comparadas com as cruas frescas e as perdas nas farinhas cozidas congeladas quando comparadas com as cruas congeladas em todas as temperaturas utilizadas.

Na fibra alimentar, foi verificado perdas em torno de 25% nas farinhas cozidas frescas e cozidas congeladas em todas as temperaturas utilizadas

Para os carboidratos, foram observadas perdas nas farinhas cozida fresca a 65°C, 75°C e cozida congelada a 75°C quando comparadas as farinhas crua fresca a 65°C, 75°C e crua congelada a 75°C.

As análises de covariância mostraram que as farinhas de pinhão diferenciaram-se muito mais pelas temperaturas utilizadas do que pelos tratamentos de cozimento e congelamento. Nas temperaturas, houve diferença significativa para todos os constituintes nutricionais, com exceção das proteínas. Nos tratamentos de cozimento e congelamento, houve diferença significativa apenas na umidade e nos teores de carboidratos.

A atividade de água para as farinhas cruas frescas, em todas as temperaturas de secagem (65, 75 e 85°C), cruas congeladas (65 e 75°C) e cozidas frescas (85°C), apresentaram valores similares ao das farinhas comerciais e adequadas a armazenagem.

A retrogradação maior observada foi na farinha cozida fresca a 65°C seguida pela 75°C em todas as soluções utilizadas (exceção do ácido que hidrolisou) e a que teve a menor sinérese foi a crua fresca a 75°C seguida pela 85°C e 65°C.

Na microscopia eletrônica de varredura a manutenção da integridade dos grânulos influenciou no comportamento de retrogradação e sinérese dos géis, ou seja, quanto maior o dano ao grânulo, maior também será a sinérese do gel. A maior sinérese foi observada na farinha COZF65, seguida pela COZF75 e COZF85. Contudo, apesar das farinhas COZCG apresentarem mais danos à estrutura, e terem retrogradado, esta foi menor do que nas cozidas frescas COZF.

Os resultados indicam que as farinhas de pinhão obtidas possuem diferentes características, de modo que podem ser aplicadas na formulação de vários produtos alimentícios, tais como panificação e sobremesas lácteas.

REFERENCIAS

ABAM, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA. **Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. Fundação Cargill, v.1, 2003, 221 p.

AGROLINK, PORTAL DO CONTEÚDO AGROPECUÁRIO. **Cereais de Inverno**, 2006. Disponível em: <<http://www.agrolink.com.br>>. Acesso em 07/07/2007.

ALONSO, L. F. T.; PARK, K. J. Métodos de seleção de secadores. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p.208-216, 2005.

ANDRADE, E. C. B. **Análise de Alimentos: uma Visão Química da Nutrição**. 1. ed. São Paulo. Editora Varela, 2006. 81-94 p.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis. 17 ed. v. 1 e 2, Gaithersburg, 2000.

ASKELAND, D. R.;PHULE, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 5.ed., London: Thomson Learning, Brooks Cole, 2005.

BARROS NETRO, B.; SCARMINIO, I. E.; BURNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2.ed. Campinas: Unicamp, 1996.

BELLO-PÉREZ, L. A. *et al.* Isolation and Characterization of Starch from Seeds of *Araucaria brasiliensis*: A Novel starch for Application in Food Industry. **Starch/Starke**, Weinheim, v. 58, p.283-291, 2006.

BORDA, E. L.;STEHMANN, J.R. **Morfologia e Taxonomia de Espermatófitas e Magnoliófitas**, 2007. Disponível em: <<http://www.icb.ufmg.br/bot/mtem-bot/aulas.htm>>. Acesso em 24/02/2008.

BOTANICAL GARDEN. **Botanical Garden Bochum**, 2006. Disponível em:<<http://www.boga.ruhr-uni-bochum.de.html>>. Acesso em 03/12/2006.

BOURNE, M.C. Effects of Water Activity on Textural Properties of Food. In: **Water Activity: Theory and Applications to Food**. ROCKLAND, L.B. & BEUCHAT, L. R. Marcel Dekker, Inc., New York, 1987, p. 75-99.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova a “Norma Técnica referente a Farinha de Trigo”. Portaria n. 354, 22/07/1996, revogado pela RDC 263, de 22/09/2005. **Diário Oficial da União**. Brasília – DF, 1996.

_____, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o “Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos”. Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) n. 263, 22/09/2005. **Diário Oficial da União**. Brasília-DF, 2005.

BRDE, BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL. Estudos e Publicações. **Cultivo da Araucaria em Santa Catarina**, 2005, Florianópolis, p. 53. Disponível em: <<http://www.brde.com.br>>. Acesso em 2/04/2007.

CAMACHO, D. G. *et al.* A Secagem de Sementes. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, 2004, v.34, n.2, p.603-608.

CAMPALINI, M. SOS Mata de Araucária. **Revista Terra da Gente**. Campinas, 4. ed, p. 58, 2004.

CANO-CHAUCA, M. *et al.* Curvas de Secagem e avaliação da atividade de água da banana passa. **Boletim do Ceppa**, Curitiba, v. 22, n.1, 2004.

CAPELLA, A. C. V. Álbuns de Fotos da pesquisadora. Curitiba. 2007; 2008.

CARVALHO, G. G. P. *et al.* Métodos de Determinação dos Teores de Amido e Pectina em Alimentos para Animais. **Revista Eletrônica de Veterinária**. Málaga (Espanha), v.7, n.1, p. 44-56, 2006.

CLADERA-OLIVERA, F. *et al.* Alternativas Tecnológicas do Processamento e Armazenamento do Pinhão. In: SEMINÁRIO DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. OKTOBER FÓRUM, 2005, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2005.

CORDENUNSI, B. R., *et al.* Chemical Composition and Glycemic Index Of Brazilian Pine Seeds (*Araucaria angustifolia*), **Journal Agriculture Food Chemistry**, California, v. 52, n.11, p. 3412 - 3416, 2004.

CROCHET, P. *et al.* Starch crystal solubility and starch granule gelatinization. **Carbohydrate Research**. London, n. 340, p.107-113, 2005.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos Métodos para a medida de Atividade de Água**. 195f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. **Fisiologia do milho**. Brasília, 2002. n. 22, p.65. Circular técnica.

EMBRAPA. Sistemas de Produção. **Cultivo do Pinheiro do Paraná**, 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 19/10/2006.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Energy and Protein Requirements**. Roma: FAO/WHO, 1973. 118p.

FAPESP, FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Especiais: **Cruzamento à distância**, 2007. Disponível em: <<http://www.agencia.fapesp.br>>. Acesso em 5/09/2007.

FARMACOPEIA BRASILEIRA, Parte I, 4. ed. Editora Atheneu, São Paulo, 375 p., 1988.

FERNANDEZ, J. H., **Identificação e Caracterização de Proteínas e Genes Expressos Diferencialmente durante o Desenvolvimento do Embrião Zigótico de *Araucaria angustifolia***. 98 f. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Estrutural) – Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2003.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos**. 2.ed. Porto Alegre. Editora Artmed, 2006. 323 - 352 p.

FIOS, E. **Amidos**. Disponível em < <http://www.starch.hpg.ig.com.br> >. Acesso em 20/07/2006.

FLICKR. **Compartilhe suas Fotos**, 2005; 2006. Disponível em: <www.flickr.com>. Acesso em 12/01/2008.

FONSECA, S. C. L.; FREIRE, H. B., Sementes Recalcitrantes: Problemas na Pós Pós-Colheita. **Revista de Ciências Agrônômicas**, Bragantia, v.62, n.2, p.297-303, 2003.

FRANCO, G. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. 9. ed. Rio de Janeiro. Ed. Atheneu, 2005, 307 p.

GALANTE, A. Farinha Integral ou Refinada? **Folha on-line**. Coluna Nutrição é Saúde, São Paulo, 2003. Disponível em: <www1.folha.uol.com.br/folha/colunas/nutricaoesaude>. Acesso em 18/04/2008.

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**. 98f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

GERMANI, R., **Retrogradação de Géis de Milho: Influência de Açúcares, Lípidos e Tipos de Amido**. 122 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1981.

GIUNTINI, E. B., MENEZES, E. W., F. M. LAJOLO. Potencial de Fibra Alimentar, em países Ibero-Americanos: Alimentos, Produtos e Resíduos. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v.53, n.1, 2003.

GREENFIELD, H.; SOUTHGATE, D. A. T. **Food Composition data: production, management and use**. London: Chapman & Hal, 1992. 243 p.

GUARDA, R. Possibilidades do uso do Pinhão. **Revista da PUCRS**. Porto Alegre, Ano 29, n.129, p. 21, 2005.

HOFMANN, F. L. Fatores Limitantes à Proliferação de Microorganismos em Alimentos. **Revista Brasil Alimentos**, São Paulo, n.9, p. 23-30, 2001.

HOLT; RINEHART; WINSTON. **El Mundo**, Porto Rico, 2006. Disponível em: <http://www.proyectosalohogar.com/atlas%5Fmundial/go.hrw.com/atlas/span_html/world.html>. Acesso em 19/01/2008.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, n.45, p.253-267, 2001.

HOSENEY, R. C. **Princípios de Ciência y Tecnologia de los Cereales**. 321 p. Zaragoza, Espanha. Editora Acribia S.A., 1991.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 126 p., v.1, 3. ed., São Paulo, 1985.

ICMSF - Microbial Ecology of Foods. **Factors Affecting Life and Death of Microorganisms**. Academic Press, v.1, 1980, 332 p.

IZIDORO, D. *et al.* Estudo do Comportamento Reológico do Gel de Farinha de Banana Verde (*Musa Sp*). CONGRESSO BRASILEIRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 20, Curitiba/PR, 2006. (**Anais...**) p. 794.

IPEF. **Identificação de Espécies Florestais: A espécie *Araucaria angustifolia***, Piracicaba, 2003. Disponível em <<http://www.ipef.br>>. Acesso em 12/01/2006.

JARDIM DE FLORES. Flores e Folhas. ***Araucaria angustifolia: a árvore do pinhão***, 2000. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br>>. Acesso em 02/05/2006

KALLUF, V. H. **Desidratação da Polpa de Abóbora (*Cucurbita moschata*) e seus teores em beta-caroteno**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

KOCH, Z.; CORRÊA, M. C. Araucária, **A Floresta do Brasil Meridional**. Curitiba. ed. Olhar Brasileiro, 2002, 148 p.

KRÜGER, H., *et al.*, Capacidade Gelatinizante do Amido de Pinhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17, 2000, Curitiba. **Anais...**, Curitiba: UFPR, 2000, p. 3183.

LIMA, N. N. Farinha de Pinhão. **Folha de Londrina**, Paraná, 2006. Entrevista. Disponível em <<http://www.bonde.com.br>>. Acesso em 30/06/2006.

MARQUES, G. M. R. et al. Curvas de Secagem de Carambola a 70°C (*Averrhoa Carambola L.*) em diferentes tratamentos. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIENCIA, 58, 2006, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2006.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do Amido de Mandioquinha Salsa Nativa e Modificada por Oxidação**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2006.

MATTOS, J. P. **O pinheiro brasileiro**. Lages, Santa Catarina, 1994. 2. ed. 223 p.

MICHIGAN STATE UNIVERSITY. MSTATC, versão 2.10. East Lansing, MI, 1989. 1 disquete 3½ MSDOS.

MICROSOFT OFFICE EXCEL, Windows 2000/XP/2003. Microsoft Corporation, Washington, 2003.

MUNHOZ, M. P., WEBER, F. H., CHANG, Y. K., Influência de Hidrocolóides na Textura do Gel de Milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24 n.3 p. 403-406, 2004.

OLIVEIRA, K. P.; SANTOS, M. S.; SCHEMIN, M. H. C. Caracterização Físico-química da Semente e Resíduos da *Araucaria angustifolia*. In: SEMANA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 5, 2007. Ponta Grossa. **Anais...** Paraná: UTFP, 2007.

PARK, K.J.; YADO, M.K.M.; BROD, F.P.R. Estudo de Secagem de Pêra Bartlett (*Pyrus sp*) em Fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.3, 2001.

PEÃO, G. F. R. Atividade de água em Alimentos. **Revista Food Ingredients**, São Paulo, v.33, p.50-52, 2000.

PERONI, F. H. G. **Características Estruturais e Físico-Químicas de Amidos Obtidos de Diferentes Fontes Botânicas**. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Alimentos) – Setor de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2003.

RAMOS A.; BIANCHETTI A. Metodologia para Determinação do Teor de Umidade de Sementes de *Araucaria angustifolia* (BERT.) O. KTZE, **Revista Brasileira de Sementes**, Pelotas, v. 12, n. 3, p. 9-16, 1990.

REGO, F. L. T. *et al.* Contribuição à adaptação de uma técnica, para uso em campo, de determinação da amilose em raízes de mandioca – Parte I. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, v.3, n.1, p.35-43, 2004.

REITZ, R.; KLEIN, R. M. **Araucariáceas: Flora Ilustrada Catarinense**. Itajaí, Herbário Barbosa Rodrigues, 1966, 62 p.

SANTOS, G. R. V., JANKOSWKY, I. P., ANDRADE, A. Curva característica de secagem para madeira de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n.63, p. 214 - 220, 2003.

SBRT, SISTEMA BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. **Desidratação de Frutas**, 2005. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/>>. Acesso em 12/03/2007.

SILVA, L. C. **Processamento de Alimentos**. Espírito Santo: Centro de Ciências Agrárias - UFES, 2006. 9 p. Boletim Técnico.

SILVA, L. C. Secagem de Grãos. **Revista Grãos Brasil: Da Semente ao Consumo**, Maringá, n.14, p.10 - 14, 2004.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica II**, 6. ed. Rio de Janeiro. Editora S.A: LTC. Livros Técnicos e Científicos, 1996. 554 p.

SOUSA, A. F. de. Devastação humana diminui áreas com araucária. **Revista do Instituto Humanitas Unisinos**, São Leopoldo, n.183, p.4-7, 2006. Entrevista.

SPI. SOCIEDADE PORTUGUESA DE INOVAÇÃO. PUBLICAÇÕES: **Produtos Hortofrutícolas Frescos ou Minimamente Processados**, 2000. Disponível em: <www.spi.pt> Acesso em 08/07/2008.

STATSOFT. STATISTICA 5.0. Tulsa, USA, 1996.

TACO – **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/tabela.php?ativo=tabela>>. Acesso em 20/09/2007.

UFBA. UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA. Bioquímica Aplicada: **Polissacarídeos**, 2004. Disponível em: <<http://www.geocities.com/bioquimicaplicada>> Acesso em 16 /11/2007.

USDA. United States Department of Agriculture. **Nutrient Database for Standard Reference**. Maryland, 2001.

VAN'T LAND, C. M. Selection of Industrial dryers. **Chemical Engineering**, London, v.5, n.91, p.53-61, 1984.

VIEIRA, M. **Colheita do Pinhão**, 2006. Disponível em: <<http://www.hagah.com.br>> Acesso em 30/06/2006.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of Pinhão Starch. Part I. Extration and Propperties of Starch Granules. **Starch/Stärke**, Weinheim, vol.37, p.224 – 227, 1985.

ZANETTE, F. Clonagem de Araucárias. **Ciência Hoje on-line**. Rio de Janeiro, 11 abr. 2003. Entrevista. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/1872>>. Acesso em 12/07/2006.

ZANETTE, F. Frutos de Araucária clonada. **Ambiente Brasil**. Curitiba, 28 fev. 2001. Entrevista. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=6889>>. Acesso em 10/07/2006

APÊNDICE

APENDICE 1 – EQUAÇÕES POLINOMIAIS AJUSTADAS DAS CURVAS DE SECAGEM DOS PINHÕES SOB DIFERENTES TRATAMENTOS E TEMPERATURAS

Tratamento dado ao Pinhão	Temperatura de Secagem	Equação Polinomial	Coefficiente de Determinação
Fresco Cru	65	$-0,199 x^3 + 3,394x^2 - 19,543 x + 50,012$	$R^2 = 0,9914$
	75	$-0,181 x^3 + 3,198 x^2 - 19,222 x + 47,830$	$R^2 = 0,9461$
	85	$-0,351 x^3 + 5,069 x^2 - 23,998 x + 46,389$	$R^2 = 0,9069$
Fresco Cozido	65	$-0,186 x^3 + 3,087 x^2 - 17,724 x + 48,017$	$R^2 = 0,9753$
	75	$-0,186 x^3 + 3,125 x^2 - 17,844 x + 46,613$	$R^2 = 0,9311$
	85	$-0,270 x^3 + 4,197 x^2 - 21,306 x + 46,016$	$R^2 = 0,9091$
Cru Congelado	65	$-0,243 x^3 + 4,032 x^2 - 22,371 x + 50,060$	$R^2 = 0,9845$
	75	$-0,346 x^3 + 5,341 x^2 - 26,411 x + 48,203$	$R^2 = 0,9473$
	85	$-0,409 x^3 + 6,305 x^2 - 30,323 x + 48,686$	$R^2 = 0,9651$
Cozido Congelado	65	$-0,057 x^3 + 1,621 x^2 - 14,742 x + 47,575$	$R^2 = 0,9842$
	75	$-0,210 x^3 + 3,669 x^2 - 21,394 x + 47,506$	$R^2 = 0,9851$
	85	$-0,313 x^3 + 5,124 x^2 - 26,996 x + 48,770$	$R^2 = 0,9959$

APENDICE 2 – DELINEAMENTO ESTATÍSTICO FATORIAL 2² COM TRES REPETIÇÕES NO PONTO CENTRAL COM CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ORIGINAIS PARA O PINHÃO CRF

Ensaio	horas	temperatura	Umidade
1	-1	-1	31,29
2	1	-1	12,86
3	-1	1	17,94
4	1	1	8,99
5	0	0	19,23
6	0	0	18,74
7	0	0	18,24

NOTA: CRF – pinhão fresco cru.

APENDICE 3 – DELINEAMENTO ESTATÍSTICO FATORIAL 2² COM TRES REPETIÇÕES NO PONTO CENTRAL COM CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ORIGINAIS PARA O PINHÃO COZF

Ensaio	horas	temperatura	Umidade
1	-1	-1	29,17
2	1	-1	13,70
3	-1	1	21,00
4	1	1	10,74
5	0	0	19,60
6	0	0	18,40
7	0	0	17,20

NOTA: COZF – pinhão fresco cozido.

APENDICE 4 – DELINEAMENTO ESTATÍSTICO FATORIAL 2² COM TRES REPETIÇÕES NO PONTO CENTRAL COM CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ORIGINAIS PARA O PINHÃO CRCG

Ensaio	horas	temperatura	Umidade
1	-1	-1	28,15
2	1	-1	9,35
3	-1	1	18,43
4	1	1	3,75
5	0	0	14,29
6	0	0	12,14
7	0	0	10,00

NOTA: CRCG – pinhão cru congelado.

APENDICE 5 – DELINEAMENTO ESTATÍSTICO FATORIAL 2² COM TRES REPETIÇÕES NO PONTO CENTRAL COM CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ORIGINAIS PARA O PINHÃO COZCG

Ensaio	horas	temperatura	Umidade
1	-1	-1	30,46
2	1	-1	7,73
3	-1	1	26,17
4	1	1	2,64
5	0	0	10,51
6	0	0	10,29
7	0	0	10,07

NOTA: COZCG – pinhão cozido congelado.

APENDICE 6 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA SECAGEM DAS SEMENTES CRF ⁽²⁾ DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Fator	coeficiente	p ⁽¹⁾
Intersecção	18,19	0,000041
Temperatura	-6,84	0,005237
Tempo	-4,31	0,025421

NOTA: ⁽¹⁾ Coeficientes estatisticamente significativos a 95% de confiança (p<0,05)

⁽²⁾ CRF – pinhão fresco cru.

APENDICE 7 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA SECAGEM DAS SEMENTES COZF ⁽²⁾ DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Fator	coeficiente	p ⁽¹⁾
Intersecção	18,54	0,000006
Temperatura	-12,87	0,001192
Tempo	-5,57	0,023636

NOTA: ⁽¹⁾ Coeficientes estatisticamente significativos a 95% de confiança (p<0,05)

⁽²⁾ COZF – pinhão fresco cozido.

APENDICE 8 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA SECAGEM DAS SEMENTES CRCG ⁽²⁾ DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Fator	coeficiente	p ⁽¹⁾
Intersecção	13,73	0,00048
Temperatura	-16,74	0,002919
Tempo	-7,66	0,04129

NOTA: ⁽¹⁾ Coeficientes estatisticamente significativos a 95% de confiança (p<0,05)

⁽²⁾ CRCG – pinhão cru congelado.

APENDICE 9 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA SECAGEM DAS SEMENTES COZCG ⁽²⁾ DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Fator	coeficiente	p ⁽¹⁾
Intersecção	13,982	0,000949
Temperatura	-23,129	0,005481
Tempo	-4,689	0,330636

NOTA: ⁽¹⁾ Coeficientes estatisticamente significativos a 95% de confiança (p<0,05)

⁽²⁾ CRCG – pinhão cru congelado.

APENDICE 10 – EQUAÇÕES POTENCIAIS AJUSTADAS DAS CURVAS DE CINÉTICA DE SECAGEM
DOS PINHÕES SOB DIFERENTES TRATAMENTOS E TEMPERATURAS

Tratamentos	Temperatura de Secagem	Equação Potencial	Coefficiente de Determinação
CRF	65	$0,000004 x^{3,7512}$	$R^2 = 0,874$
	75	$0,000100 x^{2,5762}$	$R^2 = 0,579$
	85	$0,007600 x^{1,3892}$	$R^2 = 0,688$
COZF	65	$0,000200 x^{2,4158}$	$R^2 = 0,707$
	75	$0,000004 x^{3,9024}$	$R^2 = 0,877$
	85	$0,000100 x^{2,7928}$	$R^2 = 0,632$
CRCG	65	$0,000050 x^{3,1493}$	$R^2 = 0,904$
	75	$0,000500 x^{2,5092}$	$R^2 = 0,923$
	85	$0,001700 x^{2,371}$	$R^2 = 0,989$
COZCG	65	$0,000800 x^{2,185}$	$R^2 = 0,815$
	75	$0,000800 x^{2,2129}$	$R^2 = 0,728$
	85	$0,004400 x^{1,8626}$	$R^2 = 0,908$

NOTA: Tratamentos = CRF – pinhão cru fresco; COZF – pinhão cozido fresco; CRCG – pinhão cru congelado; COZCG – pinhão cozido congelado.
R2 = Coeficiente de Determinação