



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BÁRBARA GEREMIA VICENZI

**CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DO PINHÃO
(*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*) E INCLUSÃO DE SUA
FARINHA NA ELABORAÇÃO DE EMPANADO DE FRANGO**

Londrina
2019

BÁRBARA GEREMIA VICENZI

**CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DO PINHÃO
(*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*) E INCLUSÃO DE SUA
FARINHA NA ELABORAÇÃO DE EMPANADO DE FRANGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Adriana Lourenço Soares Russo

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Thaís de Souza Rocha

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

V633c Vicenzi, Bárbara Geremia.
Caracterização da semente do pinhão (*Araucaria angustifolia*) e inclusão de sua farinha na elaboração de empanado de frango / Bárbara Geremia Vicenzi. - Londrina, 2019.
91 f. : il.

Orientador: Adriana Lourenço Soares Russo.
Coorientador: Thaís de Souza Rocha.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2019.
Inclui bibliografia.

1. *Araucaria angustifolia* - Tese. 2. *Nuggets* - Tese. 3. Oxidação lipídica - Tese. 4. *Light* - Tese. I. Russo, Adriana Lourenço Soares . II. Rocha, Thaís de Souza . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 641.1

BÁRBARA GEREMIA VICENZI

**CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DO PINHÃO
(*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*) E INCLUSÃO DE SUA
FARINHA NA ELABORAÇÃO DE EMPANADO DE FRANGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof^ª. Dra. Adriana Lourenço Soares
Russo
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Thaís de Souza Rocha
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof^ª. Dra. Sandra Helena Prudencio
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof^ª. Dra. Mayka Reghiany Pedrão
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR - Campus de Londrina

Londrina, 05 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por estar viva e estar concluindo essa etapa em minha vida.

Agradeço a minha família, aos meus pais Cecília e Claudir, ao meu noivo Dagno, e ao meu irmão pelo incentivo, força e suporte que recebi durante esse período.

Aos professores e orientadores Adriana Lourenço Soares Russo e Thais de Souza Rocha pela orientação recebida, a atenção, o ensinamento, o conhecimento que foi passado.

Aos professores Denis Fabrício de Marchi e Wilma Aparecida Spinosa pela participação e avaliação na banca de qualificação do mestrado.

Aos colegas de mestrado e doutorado, especialmente a Fernanda, Ana Clara, Nathália, Daniele, Thais, Denis, Iolanda, Caroline, Bruna Yoshida e a Bruna Gerônimo. E a todos os demais colegas e amigos pelo incentivo e apoio que recebido.

A concessão da bolsa recebida Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, a Universidade Estadual de Londrina, ao Instituto Federal do Paraná-Campus Londrina.

Aos demais professores e aos técnicos de laboratórios pelo ensinamento e apoio.

Muito obrigada!!!

VICENZI, Bárbara Geremia. **Caracterização da semente do pinhão (*Araucaria angustifolia*) e inclusão de sua farinha na elaboração de empanado de frango.** 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi caracterizar a farinha de pinhão cru e cozido e elaborar empanados de frango com adição de farinha de pinhão cozido em substituição parcial e total de gordura. A farinha de pinhão cru e cozido foi caracterizada através da composição química, perfil de ácidos graxos, cor, compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante, poder de inchamento, microscopia eletrônica de varredura (MEV), solubilidade, propriedade de pasta e térmica. Foram desenvolvidas quatro formulações de empanados de frango com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10% (F10) de farinha de pinhão como substituto da gordura. O empanado de frango foi avaliado quanto à composição química, atividade de água, cor, capacidade de retenção de água (CRA), perda de peso por cozimento (PPC), perfil de textura, oxidação lipídica e análise sensorial. A farinha de pinhão cozido apresentou maiores teores de umidade, proteína e fibra insolúvel, quando comparado com a farinha de pinhão cru. Enquanto a farinha de pinhão cru apresentou maiores quantidades de cinzas, amido total. Os ácidos graxos da farinha de pinhão cru e cozido permaneceram semelhantes ($p>0,05$), exceto para os ácidos graxos 16:1n-9 e o 20:1n-9 que diferiram ($p<0,05$) para a temperatura de pico, temperatura final e variação da entalpia. Os diferentes níveis de adição de farinha de pinhão cozido no empanado de frango não alteraram o teor de proteína, fibra total, fibra insolúvel, atividade de água, cor (L^* e b^*) e textura (dureza e coesividade). Os diferentes níveis de inclusão de farinha de pinhão promoveram um efeito linear decrescente no teor de lipídios, na textura (elasticidade e mastigabilidade), no valor de a^* . Os teores de cinza, umidade e fibra solúvel apresentaram regressão cúbica com adição de farinha de pinhão no produto. Os níveis de adição de farinha de pinhão promoveram um efeito quadrático na CRA e no PPC. Em relação à oxidação lipídica, após os 70 dias de armazenamento foi observado que a adição da farinha de pinhão apresentou efeito linear decrescente, aumentando a estabilidade oxidativa do produto cárneo. Na análise sensorial pelo teste de aceitação dos empanados de frango com 0% (FC) e 7,5% (F7,5) de adição de farinha de pinhão observou-se que apenas o atributo sabor recebeu menor nota que a FC, os demais atributos cor, textura e qualidade global apresentaram notas estatisticamente iguais. No teste de intenção de compra, não houve diferenças ($p>0,05$) entre as formulações FC e F7,5. Com isso, a inclusão de 7,5% de farinha de pinhão cozido pode ser uma alternativa para a elaboração de empanados de frango em substituição parcial da gordura.

Palavras-chave: *Araucaria angustifolia*. Nuggets. Oxidação lipídica. Light.

VICENZI, Bárbara Geremia. **Characterization of the pinhão seed (*Araucaria angustifolia*) and the inclusion of its flour in the elaboration of the chicken nuggets.** 2019. 90 p. Dissertation (Master of Science in Food Science) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The objective of the work was to characterize the raw and cooked pinhão flour and elaborate chicken nuggets with addition of cooked pinhão flour in partial and total fat. The raw and cooked flour was characterized through chemical composition, profile of fatty acids, color, total phenolic compounds (TPC), antioxidant activity, swelling power, scanning electron microscopy (SEM), solubility, pasting and thermal properties. Four formulations were developed with addition of 0 (FC), 5 (F5), 7.5 (F7.5) and 10% (F10) pinhão flour as a fat substitute. The chicken nuggets was evaluated chemical composition, water activity, color, water holding capacity (WHC), weight loss by cooking (WLC), texture profile, lipid oxidation and sensory analysis. The cooked pinhão flour had higher levels of moisture, protein and insoluble fiber when compared to the raw pinhão flour. While the raw pinhão flour showed higher amounts of ash, total starch. Fatty acids from cooked and raw pinhão flour remained similar ($p > 0.05$), except for the fatty acids with 16:1n-9 and 20:1n-9 that differed ($p < 0.05$) for the peak temperature, final temperature and enthalpy change. The different levels of addition of cooked pinhão flour in the chicken nuggets didn't alter the protein content, total fiber, insoluble fiber, water activity, color (L^* and b^*) and texture (hardness and cohesiveness). The different levels of inclusion of pinhão flour promoted a linear decreasing effect on lipid content, texture (elasticity and chewiness), a^* value. The contents of ash, moisture and soluble fiber presented cubic regression with addition of pinhão flour in the product. Addition levels of pinhão flour promoted a quadratic effect on WHC and WLC. In relation to the lipid oxidation, after the 70 days of storage it was observed that the addition of the pinhão flour had a linear decreasing effect, increasing the oxidative stability of the meat product. In the sensory analysis by the test of acceptance of the chicken nuggets with 0% (FC) and 7.5% (F7,5) of addition of pinhão flour, it was observed that only the flavor attribute received less notice than the CF, the others attributes, color, texture and overall quality presented statistically the same. In the intention to buy test, there weren't differences ($p > 0.05$) between the formulations FC and F7,5. With this, the inclusion of 7.5% of cooked pinhão flour can be an alternative for the production of chicken nuggets in partial substitution of fat.

Key words: *Araucaria angustifolia*. Nuggets. Lipid oxidation. Light.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Pinha de *Araucaria angustifolia* com as sementes denominadas pinhão 20
- Figura 2** - Pinhão cru dividido verticalmente expondo a casca, a polpa e o embrião .. 21
- Figura 3** - Parte comestível do pinhão, nas extremidades cru e no centro cozido 23
- Figura 4** - Reações em cadeia da oxidação lipídica 27
- Figura 5** - Fluxograma geral de elaboração do empanado de frango 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das sementes de pinhão in natura	21
Tabela 2 - Formulações do empanado de frango com adição de 0, 5, 7,5 e 10% de farinha de pinhão.	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	PRODUTO CÁRNEO: EMPANADO DE FRANGO.....	16
3.1.1	Processamento dos Empanados de Frango	16
3.2	SUBSTITUTOS DE GORDURA	18
3.3	PINHÃO (ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA)	19
3.3.1	Composição Química e Aspectos Nutricionais do Pinhão	21
3.3.2	Propriedades do Amido de Pinhão	22
3.3.3	Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante do Pinhão	22
3.4	FARINHA DE PINHÃO	24
3.5	OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	24
3.5.1	Mecanismo da Oxidação Lipídica	25
3.6	ANTIOXIDANTES.....	27
3.7	ANÁLISE SENSORIAL	29
4	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	MATERIAL.....	31
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DO PINHÃO	31
4.2.1	Obtenção da Farinha de Pinhão	31
4.2.2	Composição Química Aproximada	31
4.2.3	Determinação do Perfil de Ácidos Graxos	32
4.2.4	Determinação dos Compostos Fenólicos Totais	33
4.2.5	Determinação da Atividade Antioxidante	33
4.2.6	Medida de Cor	34
4.2.7	Poder de Inchamento e Solubilidade	34
4.2.8	Propriedade de Pasta	35
4.2.9	Propriedades Térmicas (DSC)	35

4.2.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.3	ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EMPANADO DE FRANGO	36
4.3.1	Matéria-prima	36
4.3.2	Processamento do Empanado de Frango	36
4.3.3	Composição Química Aproximada	38
4.3.4	Análise de Cor Objetiva	38
4.3.5	Análise de Atividade de Água e pH	39
4.3.6	Capacidade de Retenção de Água	39
4.3.7	Análise de Perda de Peso por Cozimento	39
4.3.8	Análise do Perfil de Textura	39
4.3.9	Determinação da Oxidação Lipídica	40
4.4	ANÁLISE SENSORIAL	40
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	41
5	REFERÊNCIAS	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1	ARTIGO CIENTÍFICO 1	50
6.2	ARTIGO CIENTÍFICO 2	73
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91

1. INTRODUÇÃO

A carne é um alimento importante para a manutenção e promoção da saúde, pois é fonte de aminoácidos essenciais e não essenciais, sais minerais como o ferro e o zinco, além de vitaminas do complexo B (HUBER, 2012). A carne de frango é deliberadamente consumida pelos brasileiros, devido ao seu baixo custo agregado pelo alto valor nutritivo, especialmente no caso do peito sem a pele que possui baixo teor de gordura (UBABEF, 2012). No ano de 2017, o Brasil produziu 13,05 milhões de toneladas de carne de frango, sendo o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos da América com 18,596 milhões de toneladas. Na produção brasileira, 66,9% estão destinados ao uso interno, haja vista que o consumo *per capita* em 2017 foi de 42,07 kg (ABPA, 2018).

O consumo de produto cárneo, incluindo empanado de frango, vem apresentando ascensão anual (TANAMATI *et al.*, 2011), dados de 2012 e 2013 sobre empanados mostram que foi o produto cárneo que mais se destacou na categoria de congelados, representando 52,3% da dieta dos consumidores brasileiros (ROCHA, 2015), devido sua praticidade e conveniência, uma vez que os consumidores têm preferido alimentos de preparos mais simples e rápido (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os empanados de frango existentes no mercado possuem altos níveis de lipídios (20 a 30%) e o consumo de gorduras, principalmente saturadas, têm sido associada à algumas doenças, como problemas cardiovasculares, obesidade, aumento de colesterol e hipertensão, o que tem são justificativas comprovadas para as pessoas repensarem seus hábitos alimentares (PINHEIRO e PENNA, 2004).

Em produtos cárneos, a gordura contribui para o sabor, textura, aparência, sensação de saciedade e sensação geral de lubrificação do produto (HU e YU, 2015). O teor de gordura pode ser reduzido através do uso de substitutos, que normalmente são carboidratos como amidos, gomas, fibras, maltodextrinas e outros (PENG e YAO, 2017).

A farinha da semente de pinhão da *Araucaria angustifolia* (Bertolini) Otto Kuntze, pode ser um provável substituto de gordura para aplicação em produtos cárneos. A Araucária é uma espécie brasileira, presente na Mata Atlântica da Floresta Ombrófila, região essa de grande altitude com temperaturas abaixo de 21 °C (CAPELLA, 2008). O pinhão apresenta alta quantidade de carboidrato, baixo conteúdo de lipídios e não contém glúten. Além de apresentar, compostos fenólicos que migram da casca e película para a polpa interna, durante o seu cozimento, tornando-o um alimento com características antioxidantes (CORDENUNSI

et al., 2004; THYS e CUNHA, 2015).

De acordo com o Instituto Ambiental do Paraná – IAP, a safra do ano de 2016 foi estimada em 12 mil toneladas de pinhões, sendo 20% a mais que no ano anterior. O IAP afirmou que a colheita e comercialização dos pinhões aumentam a renda dos pequenos agricultores em 30% do faturamento anual. A Federação dos Trabalhadores na Agricultura do Estado de Santa Catarina – FETAESC (2015) relata que a produção deste estado ficou em torno de 10 mil toneladas por ano. Conforme dados da Emater/ RS – Ascar a produção no município de São Francisco de Paula ficou em torno de 160 a 190 toneladas de pinhões do ano de 2018. Essas regiões possuem regulamentação que permite realizar a coleta do pinhão apenas entre os meses de abril a julho.

O desenvolvimento de novos produtos à base de pinhão é uma forma de promover o aumento de sua cadeia produtiva, agregando valor e ao mesmo tempo desenvolvendo a preservação e plantio da *Araucaria angustifolia* que estão em extinção (SCHVEITZER *et al.*, 2014). Assim, torna-se importante verificar a caracterização da farinha de pinhão e sua utilização em empanados de frango como substituto parcial ou total de gordura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Caracterizar a farinha de semente do pinhão (*Araucaria angustifolia*) cru e cozido e elaborar empanados de frango com substituição parcial ou total de gordura pela farinha de pinhão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- x Caracterizar a farinha de pinhão cru e cozido através das análises da composição química e perfil de ácidos graxos;
- x Verificar o comportamento das propriedades da farinha de pinhão cru e cozido como poder de inchamento, solubilidade, cor, propriedade de pasta, propriedade térmica e microscopia eletrônica de varredura;
- x Analisar os compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos de DPPH, FRAP e ABTS da farinha de pinhão cru e cozido;
- x Desenvolver empanados de frango com adição de farinha de pinhão cozido nas concentrações de 0 (controle), 5, 7,5 e 10% em substituição parcial e total a gordura;
- x Avaliar os empanados de frango quanto a composição química, cor, atividade de água, pH, capacidade de retenção de água, perda de peso por cozimento, perfil de textura e oxidação lipídica;
- x Avaliar sensorialmente as formulações 0 e 7,5% de adição de farinha de pinhão cozido mediante os testes de aceitação e intenção de compra.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PRODUTO CÁRNEO: EMPANADO DE FRANGO

Os produtos cárneos tipo empanados foram desenvolvidos para satisfazer as necessidades dos consumidores, que buscam por produtos de preparo rápido. Esses produtos vêm sendo muito produzidos devido sua aceitação pelo mercado consumidor e pelo fato de permitirem à indústria o uso de cortes e retalhos que não são tão valorizados (DILL, SILVA e LUVIELMO, 2009; VEIT *et al.*, 2011).

A definição de empanado encontra-se na Instrução Normativa nº 6 de 15/02/2001 do Ministério da Agricultura e Pecuária (BRASIL, 2001), sendo um produto cárneo industrializado obtido a partir de carnes de diferentes espécies de animais de açougue, acrescido de ingredientes, moldado ou não, e revestido de cobertura apropriada que o caracterize. Podem ser adicionados ingredientes opcionais, como proteínas de origem vegetal e/ou animal (máximo de 4% de proteínas não cárneas); aditivos intencionais; condimentos, aromas e especiarias; farinhas, féculas e amidos; vegetais; queijos; molhos e produtos cárneos industrializados. Também permite a adição de carne mecanicamente separada (CMS) nas formulações. Perante a legislação, o produto pode ser comercializado cru, semicozido ou cozido, semifrito ou frito, porém geralmente é encontrado nos mercados o produto pré-frito, sendo necessário realizar um cozimento novamente antes do consumo. Em relação às características físico-químicas, deve-se obedecer ao limite máximo de 30% de carboidratos totais e o mínimo de 10% de proteína (BRASIL, 2001).

3.1.1. Processamento dos Empanados de Frango

Segundo Ordóñez (2005), a elaboração dos empanados consiste nas operações de moagem, mistura, moldagem, recobrimento, pré-fritura, fritura e/ou cozimento, congelamento e armazenamento. A etapa de moagem consiste na redução de tamanho em diversas porções e, aumento da área superficial expondo as proteínas miofibrilares, consequentemente diminuindo a dureza. A operação de mistura envolve a adição dos ingredientes na carne moída, e a homogeneização de todos os ingredientes, que pode ser realizada manualmente ou em equipamentos, proporcionando a uniformidade do produto. Os ingredientes utilizados variam conforme as formulações, mas normalmente são usados sal, agentes de liga como a

água e gordura, condimentos, temperos, proteína de soja, amido e outros.

Os ingredientes não proteicos são incorporados aos produtos cárneos com função de agente ligantes ou extensores, os quais são amidos, maltodextrinas, e outros carboidratos com objetivo de aumentar a estabilidade da massa cárnea, melhorar a capacidade de retenção de água, mantendo a umidade e a gordura na massa cárnea durante as etapas de cozimento e estocagem, melhorar o rendimento, textura e sabor com redução de custos (OLIVO, 2006).

A moldagem visa conferir os formatos e tamanhos diversos da massa cárnea, através da prensagem que pode ser realizada manualmente com auxílio de modelador de alumínio ou automaticamente (ORDÓÑEZ, 2005). Em escala industrial, os empanados são moldados por meio de uma prensa, sobre o bloco de mistura congelado e a pressão faz com que os moldes se insiram e façam o formato desejado ao produto, em seguida, a massa formada é liberada para prosseguir o processo (OLIVO, 2006; ORDÓÑEZ, 2005).

No momento da moldagem é importante que a temperatura da massa esteja entre - 4 a - 2 °C, para não deformar o produto final com o amolecimento da massa cárnea, que afeta também a etapa seguinte de cobertura de empanamento (DILL, SILVA e LUVIELMO, 2009; MAYER e BRUM, 2012). Entretanto, se a temperatura for inferior também há interferência com formação da película de gelo na superfície, que afeta a aderência (FLORES, 2012).

Os sistemas de empanamentos consistem na aplicação de camadas, a primeira denominada de *predust* (pré-enfarinhamento), a segunda camada é a *batter* (uma suspensão de sólidos em líquido que age como um ligante entre o substrato e a cobertura final) e a terceira chamada de *breeding* (uma cobertura final) (DILL, SILVA, LUVIELMO, 2009; MAYER e BRUM, 2012; SILVA, DINIZ e YAMAGUCHI, 2017). Contudo, a ordem de adição das camadas pode variar de diferentes formas conforme o produto desejado e cada camada tem uma determinada função no produto final, sendo que não precisa ser utilizado nessa ordem e nem todos os componentes (DILL, SILVA, LUVIELMO, 2009; MAYER, BRUM, 2012; OLIVO, 2006).

O empanamento permite melhorar problemas tecnológicos, quando comparado com a carne crua, pois proporciona maior proteção contra a desidratação e queima pelo frio durante o congelamento, mantendo o aroma, a textura, a aparência e sabor característicos. E ainda, permite aumentar a vida útil, pelo retardamento da oxidação no produto (OLIVO, 2006; NUNES *et al.*, 2006).

A etapa de pré-fritura tem como função realizar o cozimento parcial do produto pela imersão em óleo, através da transferência do calor da fritura para o alimento, passando através das camadas do empanado sob alta temperatura (180 °C), por 20 a 35 segundos. Com isso,

preserva a forma do empanado, fixa os sistemas de cobertura pela gelatinização dos componentes, promove a coloração superficial e remove a umidade do produto. Durante a pré-fritura, ocorre à migração da água em forma de vapor para a cobertura externa do produto, enquanto, o óleo começa a penetrar na cobertura, resultando na redução da umidade para a superfície (OLIVO, 2006). Para minimizar a absorção do óleo e impedir a saída de água no produto, são utilizados nas coberturas (*pré-dust*, *batter* e o *breadcrumbing*) alguns hidrocolóides, féculas, amidos que atuam como barreiras físicas, devido à formação de gel (LUVIELMO, DILL, 2008).

A fritura promove o cozimento completo do produto em óleo (165 a 180 °C por 2 a 15 minutos), porém raramente é utilizado nas indústrias, devido a altos custos, dificuldades de padronização e preparação (OLIVO, 2006). E dependendo do fabricante pode-se optar por realizar o cozimento em forno ou não, com vapor ou apenas calor, e que após isso, desenvolve-se o sabor e aroma característico, além de ser sendo responsável pela cor na superfície do produto final (DILL, SILVA, LUVIELMO, 2009; FLORES, 2012).

O congelamento rápido (-18 °C) é utilizado na indústria para remover o calor e substituir a água livre por pequenos cristais de gelo, com o objetivo de reduzir o desenvolvimento microbiano, manter os atributos de sabor, textura, valor nutricional e diminuir as perdas de cobertura na embalagem, estocagem e transporte. O armazenamento dos empanados é através de congelamento (FLORES, 2012; OLIVO, 2006).

3.2. SUBSTITUTOS DE GORDURA

A indústria alimentícia tem buscado novas estratégias no desenvolvimento de produtos, em vista da exigência do consumidor pela redução da ingestão de gorduras e do valor energético da dieta. Contudo, as características das propriedades tecnológicas e sensoriais devem ser mantidas como nos alimentos convencionais (SANTOS, 2009). Estudos apontam que o consumo de gordura aumenta os riscos de várias doenças crônicas, como obesidade, doenças cardiovasculares, hipertensão e alguns tipos de cânceres (ARIHARA, 2006; JALAL *et al.*, 2013; MALLIKA, PRABHAKAR e REDDY, 2009; WEISS *et al.*, 2010).

A gordura nos alimentos contribui como agente emulsificante, estabilizante, aerador, como meio de transferência de calor, carregam pigmentos e compostos aromáticos, sendo determinante na avaliação sensorial dos produtos. No organismo, a função da gordura é promover energia, manter a temperatura corporal, facilitar a absorção de vitaminas

lipossolúveis, proteger os órgãos e, ainda aumentar a saciedade, decorrente da alta densidade energética, que é 9 kcal/ grama, sendo que para as demais fontes alimentares de proteínas e carboidratos é de 4 kcal/ grama (PINHEIRO e PENNA, 2004). Alguns autores relatam que a ingestão de gordura deve fornecer entre 15 a 30% de gorduras totais, e no máximo de 10% de ingestão de gorduras saturadas na dieta, e a redução em 10% da quantidade ingerida de gordura minimiza o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (CASAROTTI e JORGE, 2010; JALAL *et al.*, 2013).

Muitas pesquisas estão sendo realizadas com a proposta de reduzir a quantidade de gordura em produtos cárneos, e para a fabricação são necessárias algumas adaptações no processamento. A elaboração de produtos cárneos com menor teor de gordura pode ser desenvolvida utilizando cortes de carne mais magros ou com a incorporação de ingredientes denominados de substitutos de gordura, aliados com a adição de água, produzindo as funções semelhantes que a gordura exerce no alimento, como também os aspectos sensoriais (JALAL *et al.*, 2013).

Existem três categorias de produtos que podem substituir a gordura nos produtos cárneos, são elas, as proteínas não cárneas (caseína, soro de leite, clara de ovo, soja), os carboidratos bases (goma, amido, fibra, maltodextrina, entre outras) e outros ingredientes (misturas de ingredientes ou compostos sintéticos ou óleos vegetais) (COLMENERO, 1996; JALAL *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os substitutos de gordura a base de carboidratos, quando adicionados em formulações cárneas podem melhorar a textura, aumentam a capacidade de retenção de água, assim como o rendimento do produto, além de reduzir o custo da produção (MELO e CLERICI, 2013). Na literatura existe uma grande variedade de trabalhos com uso de carboidratos, como as farinhas (aveia, banana verde, casca de soja, chia, grão de bico e sorgo), fibras (ervilha e caju) e entre outros que foram usados para substituir a gordura em produtos cárneos.

3.3. PINHÃO (*Araucaria angustifolia*)

A *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze é da família *Araucariaceae*, presente no Brasil (Regiões Sul e Sudeste) e em outros países da América do Sul, como Argentina, Paraguai e Chile (RIBEIRO *et al.*, 2014). Durante a colonização da Região Sul, ocorreu à exploração descontrolada da madeira para construções de moveis, moradias e obtenção da celulose para fabricação do papel, além do desmatamento para o desenvolvimento da agricultura. Atualmente, restam apenas 5 a 8% da área original de

Araucárias nas florestas brasileiras, apresentando-se em situação de risco de extinção (CORDENUNSI *et al.*, 2004; STAHL *et al.*, 2007) e por meio da portaria normativa do IBAMA DC n° 20/1976 está sobre proteção ambiental.

A *Araucaria angustifolia* produz as sementes denominadas pinhão, que estão contidas em um fruto com formato de cone, chamado pinha (Figura 1), com produção sazonal ocorrendo entre os meses de abril a agosto (BRANCO *et al.*, 2016; PERALTA *et al.*, 2016) e são consumidas por seres humanos (cozido em água ou assado), como também serve de alimento para diversos animais (ZÓRTEA-GUIDOLIN *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2014). As pinhas pesam entre 0,61 a 4,7 kg, apresentando de 10 a 25 cm de diâmetro de circunferência, e obtém aproximadamente 150 unidades de pinhões (LIMA *et al.*, 2007).

Figura 1 - Pinha de *Araucaria angustifolia* com as sementes denominadas pinhão



Fonte: Koehnlein *et al.* (2012)

As pinhas quando maduras liberam os pinhões naturalmente caindo no solo ou através da coleta manual, que consiste a retirada das pinhas, durante o período de inverno (ANJOS, 2013). As sementes possuem forma cônica-cilíndrica de vários tamanhos que dependem da idade, condições de crescimento, sendo constituída pela casca (tegumento) que é composta por várias membranas, a amêndoa ou polpa (endosperma) e o embrião, como apresentado na Figura 2 (COSTA, 2014).

Figura 2 - Pinhão cru dividido verticalmente expondo a casca, a polpa e o embrião



Fonte: Cordenunsi *et al.* (2004)

3.3.1. Composição Química e Aspectos Nutricionais do Pinhão

A semente da Araucária tem elevado valor nutritivo, possuindo amido, fibras, proteínas e cinzas. A composição química do pinhão varia bastante, na Tabela 1 estão apresentados os dados do pinhão cru e cozido *in natura* descritos por diversos autores. As diferenças na composição química podem ser devido a fatores ambientais do clima, solo, maturação, comportamentos genéticos e entre outros (SILVA *et al.*, 2016).

Tabela 1 - Composição química das sementes de pinhão *in natura*

Componentes (%)	Capella, Penteado e Balbi (2009)		Cordenunsi <i>et al.</i> (2004)		Gama <i>et al.</i> (2010)	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Umidade	51,16	49,70	49,50	50,35	50,99	45,70
Cinzas	2,85	3,57	3,17	2,84	3,15	2,24
Proteínas	6,59	6,31	7,07	6,67	8,51	7,66
Lipídios	7,38	6,27	2,49	2,54	1,08	2,93
Carboidrato	67,84	66,96	86,33	82,26	71,56	69,83
Amido	Nd	Nd	71,84	69,45	66,72	62,29
Fibras	15,34	16,88	9,68	11,52	15,71	17,34

Valores em base seca; nd = não determinado

Fonte: CAPELLA, PENTEADO e BALBI (2009); CORDENUNSI *et al.* (2004); GAMA *et al.* (2010)

O principal componente do pinhão é o carboidrato destacando em maior proporção o

amido em torno de 72%, em seguida fibras (composta por celulose e hemicelulose) e os açúcares (CORDENUNSI *et al.*, 2004). A composição de aminoácidos da proteína foram determinados com a farinha de pinhão predominando o ácido glutâmico, ácido aspártico, leucina, valina, arginina, fenilalanina e outros aminoácidos em quantidades menores foram relatados por Leite *et al.* (2006).

Os minerais que o pinhão possui são principalmente fósforo, magnésio, cálcio, zinco e ferro (CORDENUNSI *et al.*, 2004). Com relação aos lipídios, os principais ácidos graxos são o ácido linoleico (18: 2n-6), ácido oleico (18: 1n-9) e ácido palmítico (16:0). Também foram descritos quantidades consideráveis de tocoferóis e fitoesteróis (SILVA *et al.*, 2016).

3.3.2. Propriedades do Amido de Pinhão

O amido é a reserva nutricional das plantas e de maior consumo humano, que se organiza na natureza em partículas denominados grânulos. Os grânulos de amido são compostos por dois polímeros denominados amilose e amilopectina, unidos por glicose através de ligações glicosídicas do tipo α (BICUDO *et al.*, 2009). Os grânulos apresentam diferentes tamanhos e formatos, podendo ser de 1 μm ou até 100 μm , ao longo do maior eixo (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010).

A cadeia da amilose prevalece a estrutura linear, constituída por α -D-glicopiranosil unida por ligações 1 \rightarrow 4, sustentadas por ligações de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose. Enquanto, a amilopectina possui uma molécula muito grande e a estrutura ramificada, sendo formada por porções retilíneas de glicose com a presença de ligações glicosídicas α -D-(1 \rightarrow 4) e α -D-(1 \rightarrow 6) (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010).

A maioria dos amidos possuem aproximadamente 25% de amilose e em torno de 75% de amilopectina (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010). O conteúdo de amilose descrito na literatura da semente de pinhão é em torno de 23 a 29% (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006; BICUDO *et al.*, 2009; CORDENUNSI *et al.*, 2004; STAHL *et al.*, 2007). O amido é um componente inodoro, insípido, insolúvel em água fria, mas que em água fervente forma uma pasta gelatinosa de propriedade adesiva (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010).

3.3.3. Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante do Pinhão

Os compostos fenólicos são encontrados no reino vegetal, podem ser pigmentos ou produtos do metabolismo secundários de defesa da planta contra agressões do ambiente, como nos ataques de pragas, estresse, fatores climáticos e geográficos, porém não participam do crescimento da planta (SILVA *et al.*, 2010). Ainda, os compostos fenólicos estão associados à capacidade antioxidante, que possui potenciais benefícios na prevenção de doenças cardiovasculares, neurológicas e cancerígenas (CORDENUNSI *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2010).

A coloração característica da casca do pinhão é marrom avermelhada e a parte comestível possui tonalidade branca a amarela, quando cru. Após cozido em água, a casca apresenta tonalidade mais avermelhada, enquanto a parte comestível interna suaviza entre amarelo e um vermelho (COSTA, 2014).

A película no interior da casca e a própria casca são extremamente amargas e adstringentes, sendo ricas em compostos fenólicos responsáveis pela coloração avermelhada da água e da parte interna comestível do pinhão (Figura 3). Assim, durante o cozimento da semente de pinhão em água, os fenólicos presentes na casca e na película migram para a parte comestível da semente (CORDENUNSI *et al.*, 2004; SANT'ANA *et al.*, 2016).

Figura 3 - Parte comestível do pinhão, nas extremidades cru e no centro cozido.



Fonte: Cordenunsi *et al.* (2004)

Os compostos fenólicos presentes em maiores quantidades no pinhão são a catequina, ácido gálico e quercetina (Koehnlein *et al.*, 2012). Sant'Ana *et al.*, (2016) encontrou em seu estudo 25,03 mg GAE g⁻¹ no pinhão cru e 51,37 mg GAE g⁻¹ no pinhão cozido de compostos fenólicos. Dados semelhantes foram relatados por Koehnlein *et al.* (2012) que obteve 2,96 mg GAE g⁻¹ e 12,03 mg GAE g⁻¹ no pinhão cru e cozido, respectivamente. A análise da atividade antioxidante da semente cozida apresenta maior ação antioxidante quando comparado com o pinhão cru, devido à migração dos fenólicos da casca para a parte comestível durante o cozimento (KOEHNLEIN *et al.*, 2012; SANT'ANA *et al.*, 2016).

3.4. FARINHA DE PINHÃO

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária em sua Resolução RDC nº 263, de 22/09/2005 regulamenta que as farinhas são obtidas pela moagem de partes comestíveis de uma ou mais espécies de cereais, leguminosas, frutos, sementes, tubérculos e rizomas para produção de alimentos, que podem sofrer previamente outros processos tecnológicos, devendo apresentar umidade máxima de 15% (BRASIL, 2005). Há uma grande variedade de farinhas provenientes de diversos vegetais, sendo as farinhas mais consumidas obtidas do trigo, milho, centeio, mandioca, aveia e arroz, como também as menos utilizadas, por exemplo, farinha de grão de bico, sorgo, amaranto e pinhão.

As sementes de pinhões representam uma fonte de renda alternativa para algumas comunidades rurais, principalmente para aquelas que possuem menor inserção de produção agrícola comercial. Contudo, com a falta de técnicas de conservação devido à sazonalidade e de processamento, o pinhão é apenas consumido pela população da região de ocorrência da Araucária, regiões de clima de maior altitude e de temperaturas mais baixas (SANTOS *et al.*, 2002; SCHVEITZER *et al.*, 2014).

Em vista disso, para que o seu consumo atinja outras regiões e seja aumentada a sua produção, como no caso de castanhas, amêndoas e nozes, são necessárias aplicações tecnológicas, obtidas através de processos industriais, para disponibilizar nas demais estações do ano (SANTOS *et al.*, 2002). Entretanto, o pinhão apresenta alto conteúdo de umidade (aproximadamente 50%) que permite o crescimento de fungos durante o armazenamento, dificultando a venda. Uma forma de conservação que permite ampliar a vida útil do pinhão, é a produção de farinha, por meio de processo de secagem, ocorre à remoção da água contida na semente, diminuindo as reações microbiológicas e enzimáticas, que pode ser armazenada por longos períodos do ano (CLADERA-OLIVERA, 2008).

A farinha de pinhão pode ser utilizada como uma nova matéria-prima tecnológica na indústria de alimentos, trazendo um produto diferenciado para o mercado, e com fonte nutricional para possíveis formulações de produtos, abrangendo desde pães sem glúten, salgadinhos tipo *snacks*, biscoitos e suflês (ACORSI *et al.*, 2009; BASSO *et al.*, 2015; CLADERA-OLIVERA, 2008; ZORTÉA-GUIDOLIN *et al.*, 2017) até a utilização da farinha como ingrediente em produtos cárneos.

3.5. OXIDAÇÃO LIPÍDICA

Os produtos cárneos são amplamente complexos quanto sua composição química, consequentemente são susceptíveis a alterações químicas e microbiológicas. Dentre as modificações químicas está a oxidação lipídica, que normalmente é a reação mais frequente da deterioração da gordura (PEREIRA, 2009).

As reações de oxidação ocorrem quando elétrons são retirados de um átomo ou conjunto de átomos, sendo que para cada reação de oxidação existe uma reação de redução semelhante e a adição de elétrons para um átomo ou conjunto do mesmo. Assim, pode-se afirmar que a oxidação é baseada na perda de elétrons de uma substância para outra (ARAÚJO, 2011).

Os lipídios são importantes para os produtos cárneos, pois conferem propriedades sensoriais e tecnológicas desejadas (FERRARI, 1998; PEREIRA, 2009). Por outro lado, os lipídios são extremamente vulneráveis à oxidação, principalmente aqueles que apresentam em sua composição ácidos graxos insaturados (ARAÚJO, 2011; MILANI *et al.*, 2010; OETTERER, REGITANO-D'ARCE e SPOTO, 2006).

A oxidação gera graves problemas para a indústria de alimentos, uma vez que origina compostos indesejáveis através da decomposição dos lipídios com a produção de compostos voláteis, sendo que esta reação é responsável pelas alterações sensoriais, gerando sabores e odores conhecidos como rançosos. Ainda, ocorre o desenvolvimento de componentes tóxicos, outras reações durante o processamento e o armazenamento, levando à perda do valor nutricional e a redução da vida útil (CAMPBELL-PLATT, 2015; MILANI *et al.*, 2010).

Os produtos resultantes da oxidação lipídica são classificados em produtos primários e secundários, sendo possível determinar o estado de oxidação de um alimento. Os produtos primários podem ser avaliados através de metodologias como o índice de peróxido, hidroperóxidos individuais e dienos/trienos conjugados. Já os produtos secundários, responsáveis pelas alterações sensoriais, são determinados pela quantificação dos hidrocarbonetos (como etano e pentano), de ácidos graxos livres, de compostos voláteis (aldeídos, cetonas, álcoois) e de malonaldeído, o qual é analisado pelo método de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico – TBARS. Esse método é utilizado em carnes e produtos derivados, isso porque o malonaldeído é um dos principais produtos gerados pela oxidação dos ácidos graxos insaturados (CASAROTTO, 2013).

3.5.1. Mecanismo da Oxidação Lipídica

A reação de oxidação lipídica é essencial à participação dos radicais livres que são

moléculas ou átomos que apresentam elétrons não pareados com muita variação de energia. Os radicais como o hidroxil ($\cdot\text{OH}$) exibem muita energia, na qual podem oxidar qualquer molécula, provocando a abstração do hidrogênio (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010). Os mecanismos de oxidação lipídica mais conhecida são a enzimática, fotoxidação e a autooxidação.

A oxidação enzimática ocorre pela ação da enzima lipoxigenase, com atuação sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio a cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. O resultado dessa reação é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem realizar reações de degradação (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999; RAMALHO e JORGE, 2006). As oxidações de ácidos graxos insaturados resultam na formação de odores perceptíveis mesmos em baixas concentrações, produzidos por uma variedade de aldeídos, alcanais, alcenos e alcanos na oxidação enzimática (BREWER, 2011).

O mecanismo de fotoxidação de lipídios insaturados ocorre devido à radiação UV, juntamente com sensibilizadores como a mioglobina, riboflavina e a clorofila. Esses absorvem a energia luminosa do comprimento de onda na faixa visível e transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), formando o estado eletronicamente excitado que é o singlete ($^1\text{O}_2$), devido à absorção da energia do oxigênio na fase fundamental (PEREIRA, 2009; RAMALHO e JORGE, 2006).

Desse modo, o mecanismo de fotoxidação precisa essencialmente de radiação UV e a presença de sensibilizadores que envolvam a participação de oxigênio singlete, como um intermediário reativo (RAMALHO e JORGE, 2006). O oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) reage com as ligações duplas dos ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos, e por degradação originam álcool, aldeídos e hidrocarbonetos (FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010; RAMALHO e JORGE, 2006).

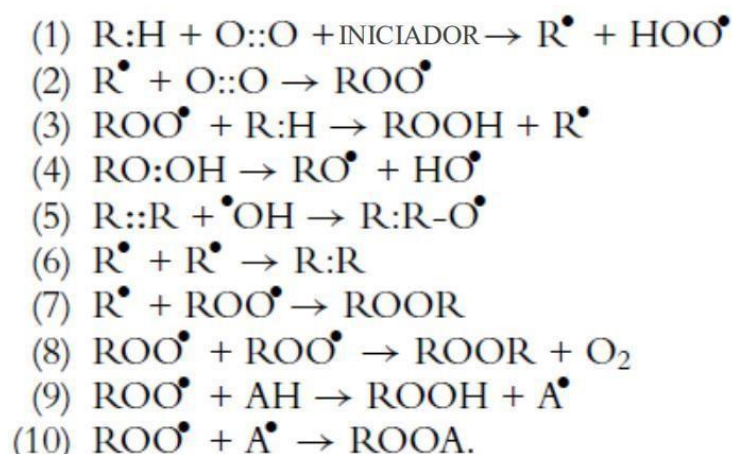
O mecanismo da autooxidação ocorre em alimentos em três etapas, a iniciação, a propagação e a terminação, conforme apresentado na Figura 3. A etapa de iniciação da oxidação lipídica ocorre pela interação de um iniciador com o oxigênio que pode reagir com o ácido graxo insaturado, conduzindo à remoção de um átomo de hidrogênio ($\text{H}\cdot$) do carbono metilênico adjacente à ligação dupla *cis* do ácido graxo insaturado, formando um radical alquilo ($\cdot\text{R}$) (1) (FERRARI, 1998).

A partir do momento que inicia esse processo, ocorrem reações sequenciais, encerrando somente quando não houver mais ácidos graxos insaturados e oxigênio. O radical $\cdot\text{R}$ pode reagir com o oxigênio gerando um radical peróxil ($\text{ROO}\cdot$) com elevada energia (2),

que abstrai um átomo de hidrogênio (H•) de outro ácido graxo insaturado (3), desenvolvendo um hidroperóxido (ROOH) e um novo radical alquilo livre (R•), provocando uma propagação para outro ácido graxo (4). Os hidroperóxidos (ROOH) e os peróxidos são produtos primários da oxidação lipídica, insípidos e inodoros. Entretanto, em presença de calor, luz e íons metálicos, os mesmos começam a decompor-se em compostos que exalam odores e gostos. O radical alcoxi (RO•) também pode capturar um H• de um ácido graxo insaturado e continua a reação em cadeia (5). Além do radical hidroxilo (•OH) que pode reagir com os sistemas conjugados, prosseguindo com o processo de oxidação (BREWER, 2011).

A reação termina quando duas espécies de radicais se juntam, devido à baixa quantidade de ácidos graxos insaturados no sistema, fazendo os radicais livres se ligarem entre si, formando um não radical (6 a 8). A reação lipídica também pode terminar quando os radicais reagem com antioxidantes, que inibem a reação em cadeia através da doação de átomos de hidrogênio (H•) para os radicais (9), e assim formam compostos estáveis (10) (BREWER, 2011; PEREIRA, 2009).

Figura 4 - Reações em cadeia da oxidação lipídica.



Fonte: Brewer (2011)

3.6. ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são substâncias capazes de inibir a oxidação dos alimentos em decorrência da inativação dos radicais livres, complexação dos íons metálicos ou redução dos hidroperóxidos em produtos incapazes de formarem radicais livres e produtos de decomposição rançosos (ARAÚJO, 2011; OETTERER, REGITANO-D'ARCE e SPOTO, 2006). A ação do antioxidante ocorre pela competição ao oxigênio, retardando a etapa de iniciação, interrompendo a etapa de propagação pela destruição ou ligação dos radicais livres

com o antioxidante (OETTERER, REGITANO-D'ARCE e SPOTO, 2006).

O antioxidante para ser utilizado necessita atender alguns critérios como, ser apropriado para o substrato em questão, não causar sabor e odor indesejáveis ao produto, ter estabilidade durante a vida útil do alimento, suportar ao tratamento térmico, ser de fácil aplicação no alimento (PEREIRA, 2009) e atóxico (OETTERER, REGITANO-D'ARCE e SPOTO, 2006).

O uso de antioxidante em produtos cárneos é bastante empregado na indústria para aumentar a sua vida útil, retardando as alterações oxidativas. Podem ser utilizados individuais ou combinados, fomentando assim uma melhora na qualidade do produto (KUMAR, 2015; PEREIRA, 2009). A legislação brasileira através da Portaria nº 1.004, de 11/12/1998 regulamenta o uso de aditivos com função antioxidante, que apresenta os antioxidantes e suas respectivas concentrações permitidas em carnes e nos diferentes produtos cárneos (BRASIL, 1998).

Os antioxidantes são classificados em duas categorias básicas, sintético e natural. Os antioxidantes sintéticos são estruturas fenólicas com diferentes alquilas, enquanto os antioxidantes naturais são formados por componentes fenólicos, quinonas, lactonas e os polifenóis (ARAÚJO, 2011).

Os antioxidantes conferem diversas propriedades protetivas em diferentes etapas do processo oxidativo. Com isso, possuem distintas funções nos mecanismos de ação, sendo enquadrados em duas classificações: primários e secundários (SILVA *et al.*, 2010).

Os antioxidantes primários consistem nos compostos fenólicos poli-hidroxilados (galatos), os fenóis BHA, BHT, TBHQ e tocoferol. O mecanismo de ação bloqueia os radicais livres, transformando-os em espécies estáveis, através da doação de hidrogênios ou elétrons, sendo esses classificados como doadores ou receptores de elétrons (ARAÚJO, 2011).

Os antioxidantes secundários são o ácido ascórbico, palmitato de ascorbila, sulfitos e eritorbatos com mecanismo de atuação na complexação dos íons de metais, que catalisam a reação de oxidação de lipídios, inibindo a decomposição de peróxidos e conseqüentemente a formação dos radicais livres. Um par de elétrons não pareado na estrutura molecular promove ação complexante por meio da formação de complexos estáveis com os metais pró-oxidantes, como ferro e o cobre. Estes antioxidantes atuam também removendo as espécies reativas de oxigênio que estão livres, retirando do sistema fechado, permanecendo uma quantidade baixa de oxigênio (ARAÚJO, 2011).

Os antioxidantes podem ser vitaminas, pigmentos naturais e outros compostos vegetais como compostos fenólicos, carotenóides, ácido ascórbico (vitamina C), α - tocoferol (vitamina E) e entre outros (PIGOZZI, CONTO e VEECK, 2016). Os compostos fenólicos são

altamente reativos e apresentam uma grande variedade de substâncias com diferentes estruturas, sendo os principais, flavonoides, antocianinas, catequinas, taninos (polifenóis), cumarinas, ácidos fenólicos (fenóis simples) e outros (PIGOZZI, CONTO e VEECK, 2016; SOARES, 2002).

Nos compostos fenólicos, a atividade antioxidante ocorre em função da presença de anéis aromáticos hidroxilados na estrutura, onde as hidroxilas fazem a doação de hidrogênio para os radicais livres, e o anel aromático estabiliza a molécula de antioxidante. A quantidade e a posição do radical (OH) na molécula de compostos fenólicos são importantes para sua ação. Além disso, a extração dos compostos fenólicos é importante, dependendo do método de extração e do solvente usado afeta o rendimento e a composição, pois a interação da amostra e a polaridade do solvente variam (PIGOZZI, CONTO e VEECK, 2016).

Até o presente momento não foi encontrado na literatura relato sobre o uso de pinhão ou farinha de pinhão e similares em produtos cárneos para inibição da oxidação lipídica, portanto este trabalho seria o primeiro a investigar o potencial uso do pinhão, visto que apresentam compostos fenólicos em sua composição.

3.7. ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial utiliza os sentidos visão, olfato, audição, gosto e tato para analisar um determinado alimento, e os resultados obtidos fornecem importantes informações sobre a qualidade e características de um produto, que podem ser utilizados para o desenvolvimento de novas formulações, novos produtos, entendimento do consumidor, perfil de sabor e qualidade de um alimento através da aceitação/preferência do consumidor (YU, LOW e ZHOU, 2018; KOCK, 2019).

A cor é a primeira característica a ser avaliada sensorialmente pelo consumidor, e faz aceitar ou recusar o produto, relacionando-o com os aspectos ligados à qualidade e ao grau de frescor através da aparência do produto. Desse modo, o consumidor associa o aspecto visual com a vida útil, tempo de armazenamento, dureza e suculência (ORDÓÑEZ, 2005).

A suculência da carne pode aumentar a satisfação global devido ao conteúdo aquoso e lipídico que são liberados durante a mastigação lentamente. Durante as primeiras mastigações, ocorre uma sensação úmida que se deve a liberação do líquido da carne e a produção da saliva devido ao efeito estimulante da gordura. A suculência da carne está relacionada com a maciez, onde a maciez da carne é afetada pela liberação dos sucos durante a mastigação, oferecendo a sensação de suculência (ORDÓÑEZ, 2005).

A textura e a dureza são as características sensoriais mais apreciadas pelo consumidor. A textura de um alimento envolve tudo que se deve em relação à estrutura que depende do tamanho dos feixes de fibras do músculo, onde se altera em função da idade, gênero, raça e da alimentação do animal. Ainda, existem os fatores posteriores ao abate que interferem na textura da carne. No entanto, a dureza é uma sensação que tem comportamentos diversos durante a mastigação, como a resistência a pressão dos dentes, a sensação tátil em contato com as paredes da cavidade bucal e a com a língua, a facilidade de fragmentação, a adesão, e aos resíduos da mastigação (ORDÓÑEZ, 2005).

O sabor e o aroma são os atributos sensoriais que conferem mais satisfações durante o consumo, conseguem estimular a secreção das glândulas salivares e do suco gástrico, aumentando o apetite e favorecendo a digestão. O odor e o sabor são constantemente confundidos, pois estão intimamente interligados. O odor é uma percepção olfativa que é percebida através da inspiração do ar pelo nariz, por meio da excitação dos nervos, enquanto que o gosto é uma sensação gustativa originada na mucosa da língua, no palato e na cavidade bucal, que confere a sensação do gosto, sendo admitidos cinco gostos básicos: doce, salgado, amargo, ácido e o *umami*. Essa relação entre o odor e o gosto possui um efeito sinérgico, sendo chamado de sabor, que é uma sensação global formada por compostos relacionados com o aroma, gosto e a sensação tátil, produzidos pela mastigação e pelo calor da cavidade bucal, onde ocorre à liberação de substâncias voláteis que sobem pelo nariz e são sentidas (ORDÓÑEZ, 2005).

Além das características sensoriais do alimento, as preferências alimentares dos consumidores distinguem-se entre os vários lugares do mundo, baseando-se em aspectos culturais, religiosos, econômicos, climáticos e geográficos. Contudo, as escolhas da qualidade sensorial são de cada indivíduo, sendo que membros de uma mesma família possuem os gostos diferentes, sendo, portanto a resposta da análise sensorial individual (KOCK, 2019; MINIM, 2013).

Desse modo, os métodos de análise sensorial que avaliam o quanto os consumidores gostaram ou desgostaram ou da sua preferência do produto é através dos testes afetivos (MINIM, 2013). Entre os métodos de análise sensorial afetivos, os testes de aceitação fornecem informações sobre como o produto está no mercado pelos consumidores (YU, LOW e ZHOU, 2018).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

As sementes da *Araucaria angustifolia* foram obtidas no município de Farroupilha/RS localizadas a 29°14'35,7"S e 51°27'53,3"W, coletadas no solo logo após a queda natural da Araucária da safra do ano de 2018, sendo armazenadas sob refrigeração. Os reagentes utilizados nas análises foram todos de grau analítico.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DO PINHÃO

4.2.1. Obtenção da Farinha de Pinhão

As sementes foram selecionadas, classificadas, lavadas e sanificadas. Posteriormente, as sementes de pinhão foram separadas em dois grupos, uma parte dos pinhões foi utilizado cru e outra parte foi previamente cozida. O cozimento das sementes foi realizado conforme descrito por Koehnlein *et al.* (2012), cozidas em panela de pressão por 30 minutos com água, na proporção de 500 gramas de pinhão para 1 L de água. Posteriormente, as sementes dos dois grupos foram descascadas manualmente e moídas em processador (marca Sire) toda a semente. Foram submetidas à secagem em uma estufa com circulação de ar (Tecnal, TE-394/2) em uma temperatura de 40 °C até peso constante. Em seguida, o material desidratado foi triturado novamente em moinho de bancada (modelo IKA®, A11basic), e foram peneiradas em uma peneira de 28 mesh. As farinhas foram armazenadas em embalagens plásticas, e mantidas sob refrigeração até momento de uso nas análises. As análises foram realizadas com farinhas de pinhão cru e cozido, exceto nas análises de propriedade térmica e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2. Composição Química Aproximada

A composição química foi determinada conforme metodologias descritas na A.O.A.C. (1995). A umidade foi determinada por secagem a 105 °C até peso constante, cinzas por incineração em mufla a 550 °C; os lipídios foram extraídos em Soxhlet com éter de petróleo. O conteúdo de nitrogênio foi determinado pelo método de Microkjeldahl utilizando o fator de conversão em proteína de 6,25. A determinação de fibras total, solúvel e insolúvel foi

realizada pelo método enzimático-gravimétrico. O teor de carboidrato foi calculado por diferença. O conteúdo de amido total foi determinado de acordo com a AACC com algumas adaptações, foi quantificado pelo kit de glicose comercial da Bioliquid.

4.2.3. Determinação do Perfil de Ácidos Graxos

A extração de lipídios foi realizada pela metodologia de Bligh e Dyer (1959). Foi utilizado 40 g de farinha de pinhão e adicionado 120 mL de clorofórmio e metanol (2:1 v/v) e manteve-se em agitação por 1 h. Posteriormente, 40 mL de clorofórmio e 40 mL de água destilada foram adicionados e a mistura foi submetida a uma nova agitação por 20 min. O homogenato foi filtrado em um funil de Buchner com papel filtro, sob vácuo. O filtrado foi transferido para um funil de separação e acrescentado de solução aquosa de NaCl 0,9%, equivalente a 1/5 do volume filtrado. Após a separação das fases, a fase contendo clorofórmio e matéria graxa foi recolhida em um balão volumétrico de fundo chato, para que o solvente fosse evaporado em um evaporador rotativo com temperatura controlada de 33-34 °C.

A hidrólise e transesterificação dos ácidos graxos seguiu o método 5509 da ISO (1978). Em 200 mg da matéria graxa foram adicionados 2 mL de n-heptano, submetidos a uma agitação vigorosa até a completa solubilização dos lipídios. Em seguida, 2 mL de solução NaOH/metanol 2 mol.L⁻¹ foi adicionada e novamente submetida a agitação. A solução permaneceu em repouso até completa separação das fases. A fase superior, contendo n-heptano e ésteres metílicos de ácidos graxos foi extraída com o auxílio de um pipetador automático e transferiu-se para um vial âmbar e armazenado a -18 °C até o momento da análise. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (PerkinElmer, modelo Clarus 680 GC) e coluna capilar (100 m x 0,25 mm) com 2,25 µm de cianopropilpolisiloxano CO SII 88. A rampa de temperatura da coluna foi programada para 65 °C por 15 min; 10 °C.min⁻¹ até 165 °C e mantidos por 2 min; 4 °C.min⁻¹ até 185 °C e mantido por 8 min; 4 °C.min⁻¹ até 235 °C e mantidos por 5 min. O detector e o injetor foram mantidos a 260 °C, usando-se um Split de 1/100. O fluxo de gases foi de 1,2 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (H₂), 30 mL.min⁻¹ para o gás auxiliar (N₂), 30 e 300 mL.min⁻¹ para os gases da chama, H₂ e ar sintético, respectivamente. A identificação dos ácidos graxos foi baseada em padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma). A área dos picos foi determinada por integrador acoplado ao cromatógrafo gasoso. Os resultados foram expressos como percentagens relativas dos ácidos graxos identificados.

4.2.4. Determinação dos Compostos Fenólicos Totais

A obtenção do extrato foi feita na proporção de 1:10 (amostra: solvente) utilizando acetona 70% (v/v) e foi realizada agitação em mesa agitadora (Marconi, MA 140/CFT) a 150 rpm por 1 hora (Koehnlein *et al.*, 2012). Os compostos fenólicos totais (CFT) foram determinados utilizando 0,5 mL de extrato de farinha de pinhão, 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 0,9 N e 0,5 mL de carbonato de sódio 10% (m/v), e, foi incubada no escuro por 60 minutos a temperatura ambiente (Kumazawa, Hamasaka e Nakayama, 2004). Posteriormente, foi feita a leitura em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, England) a 760 nm. Uma solução foi utilizada como referência contendo Folin-Ciocalteu 0,9 N, carbonato de sódio 10% (m/v) e água. O ácido gálico foi usado como padrão e os resultados foram expressos em miligrama de ácido gálico equivalentes por grama de amostra (mg GAE.g⁻¹).

4.2.5. Determinação da Atividade Antioxidante

Os extratos de farinha de pinhão cru e cozido que foram utilizados nas análises da atividade antioxidante para os três métodos, DPPH, ABTS e FRAP foram obtidos na proporção de 1:10 em soluções de etanol 70% (v/v), acetona 70% (v/v), completando com água destilada de acordo com Rufino *et al.* (2007a, b, c). Foram preparadas três diluições diferentes de extrato, em triplicata.

A determinação da atividade antioxidante total pela captura do radical livre 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) modificada por Rufino *et al.* (2007b). Foram transferidos 0,1 mL de amostra em três diferentes diluições para tubos de ensaio contendo 3,9 mL de radical DPPH (solução de DPPH 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$, diluída em álcool etílico). Foi utilizado 0,1 mL de solução controle com 3,9 mL do radical DPPH. A seguir, foram realizadas leituras em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, England) a 515 nm, observando a cada minuto a redução da absorbância até a sua estabilização (tempo EC₅₀). Após, experimentos prévios, foi utilizada a absorbância equivalente a 50% da concentração inicial do radical DPPH (EC₅₀). Foi utilizado como branco álcool etílico para calibrar o espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em gramas de amostra por grama de DPPH.

A atividade antioxidante pelo método de ABTS^{o+} (2,2', azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) foi realizada utilizando a metodologia descrita por Rufino *et al.* (2007a). O

radical ABTS^{°+} foi formado pela reação da solução estoque de ABTS^{°+} 7 mM com a solução de persulfato de potássio 140 mM, incubados no escuro por 16 horas, a temperatura ambiente. O radical, assim formado, foi diluído em álcool etílico até apresentar absorvância 0,70 nm ± 0,05 nm a 734 nm. Foi transferido em ambiente escuro uma alíquota de 30 µL de extrato da amostra, em três diluições diferentes para tubos de ensaio com 3,0 mL do radical ABTS^{°+}. Após 6 minutos de reação, a absorvância foi lida em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, England) a 734 nm. Uma curva padrão foi construída com solução de Trolox 2 mM e os resultados foram expressos em µM de Trolox por grama de amostra.

O poder antioxidante de redução do ferro (FRAP) foi determinado por Benzie e Strain (1996) e Rufino *et al.* (2007c). A solução do reagente FRAP foi obtida com 25 mL de tampão acetato (0,3 M pH 3,6), 2,5 mL de solução de TPTZ (2,4,6-Tris (2-pyridyl)-s-triazine) 10 mM diluído em HCl 40 mM, e 2,5 mL de solução de cloreto férrico 20 mM. Para a reação, foi usado 90 µL do extrato da amostra, 270 µL de água destilada e 2,7 mL de reagente FRAP, homogeneizados e levados ao banho-maria (Marconi, MA 127/BO, Brasil) a 37 °C por 30 minutos. Foi feita a leitura da absorvância em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, Inglaterra) a 595 nm. O reagente FRAP foi utilizado para calibrar o espectrofotômetro e os resultados foram expressos em µM de sulfato ferroso por grama de amostra.

4.2.6. Medida de Cor

A determinação da cor da farinha de pinhão foi feita com o colorímetro portátil Konica Minolta® (Modelo CR-400, Japan) com iluminante D65. Os resultados foram expressos no sistema da CIELAB empregando os parâmetros L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul).

4.2.7. Poder de Inchamento e Solubilidade

O poder de inchamento foi feito conforme a metodologia descrita por Schoch (1969) adaptada por Rocha, Demiate e Franco (2008). Suspensões de 0,2 gramas de farinha em 18 mL de água destilada foram colocadas em tubos. Posteriormente, as suspensões foram homogeneizadas em vortex e em seguida, aquecidas em banho de água com agitação (Tecnal, TE-053, Brasil) durante 30 minutos nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C. Na sequência, as suspensões foram retiradas do banho, secas e pesadas. O peso da mistura foi completado para exatamente 20 gramas de água destilada. A seguir, os tubos foram fechados, invertidos para

homogeneizar e centrifugar (Eppendorf, 5810 R, Alemanha) a 3200 rpm por 15 minutos. O precipitado da centrifugação coletado foi determinado como peso do sedimento dividido pelo peso de amostra seca. A solubilidade foi realizada utilizando 5 mL do sobrenadante e foi seco em estufa (DeLeo) a 105 °C por 24 horas. O resultado da solubilidade é expresso em porcentagens da diferença do peso inicial e pelo peso final, multiplicado por 100.

4.2.8. Propriedade de Pasta

As propriedades de pasta foram determinadas utilizando um Viscógrafo Brabender® (modelo 680023, Alemanha) com mola de sensibilidade de 700 cm.gf conforme metodologia de Franco *et al.* (2002). Suspensões aquosas das amostras (12,5% em base seca) em 400 mL de água foram aquecidas de 30 a 95 °C, com agitação constante (75 rpm) e taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Foram mantidas a 95 °C por 10 min. e, então, resfriadas a 50 °C, com taxa de resfriamento de 1,5 °C/min sob agitação constante. Foram determinadas: viscosidade inicial; quebra de viscosidade; viscosidade final e aumento da viscosidade no resfriamento (setback).

4.2.9. Propriedades Térmicas (DSC)

As propriedades térmicas foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de acordo com método descrito por Franco *et al.* (2002), com adaptações. O equipamento usado foi um calorímetro TA60 – SHIMADZU. Foram pesados 3 mg de amostra, em base seca, em cápsulas de alumínio e misturadas com 9 µL de água destilada. Depois, as cápsulas foram fechadas e mantidas por 24 h, em refrigerador, para melhor distribuição da umidade. A seguir, as cápsulas foram colocadas no equipamento e aquecidas a uma razão de 5 °C/minuto, de 25 a 100 °C. Uma cápsula de alumínio vazia foi utilizada como referência. As amostras utilizadas para realizar essa análise foram o amido obtido a partir da farinha de pinhão cru e cozido.

4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com amostra de amido de pinhão conforme Cancian *et al.* (2018). A extração do amido da farinha de pinhão foi suspensa em água destilada e agitada por 30 minutos. Posteriormente foi peneirado em

peneiras de 100 mesh e secas em estufa a 40 °C. As amostras foram previamente mantidas em dessecador por sete dias com cloreto de cálcio anidro, e, foram revestidas com uma película de ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha). As micrografias de pinhão foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (FEI Company, Netherlands) operando com um acelerador de voltagem 9 kV. As micrografias foram ampliadas em 500 e 2000 vezes, operando com um acelerador de voltagem 9 kV. O diâmetro médio foi obtido mensurando os grânulos de amido na escala de 200 µm (500 vezes de aumento).

4.3. ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EMPANADO DE FRANGO

4.3.1. Matéria-prima

A carne mecanicamente separada (CMS) e a pele de frango foram doadas por um frigorífico do Paraná. A carne de peito de frango e todos os demais ingredientes foram adquiridos no comércio de Londrina-PR. As farinhas de cobertura (*predust*, *batter* e *breadding*) do empanado de frango foram doadas por uma empresa do Rio Grande do Sul. As sementes de pinhão foram obtidas no município de Farroupilha-RS da safra do ano de 2018.

4.3.2. Processamento do Empanado de Frango

Foram elaboradas quatro formulações diferentes de empanados de frango com adição de farinha de pinhão cozido: 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10)% correspondente a substituição de 50, 75 e 100% da gordura (Tabela 2).

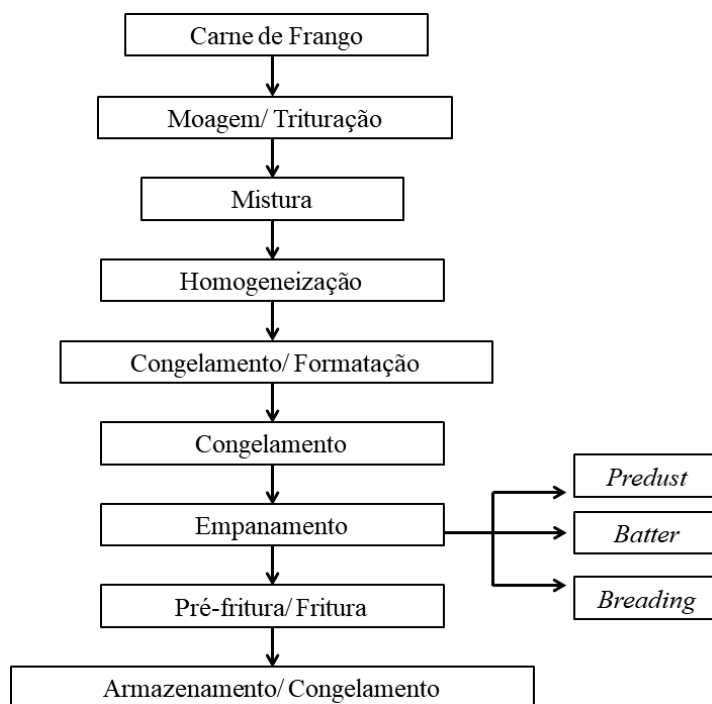
Tabela 2 - Formulações do empanado de frango com adição de 0, 5, 7,5 e 10% de farinha de pinhão.

Ingredientes (%)	Formulações			
	FC	F5	F7,5	F10
Filé de frango	60,00	60,00	60,00	60,00
CMS	19,00	19,00	19,00	19,00
Pele de frango	10,00	5,00	2,50	0,00
Farinha de pinhão	0,00	5,00	7,50	10,00
Água gelada	8,00	8,00	8,00	8,00
Sal	1,15	1,15	1,15	1,15
Pimenta branca em pó	0,05	0,05	0,05	0,05
Alho em pó	0,10	0,10	0,10	0,10
Cebola em pó	0,10	0,10	0,10	0,10
Tripolifosfato de sódio	0,35	0,35	0,35	0,35
Açúcar	0,20	0,20	0,20	0,20
Leite em pó	1,00	1,00	1,00	1,00
Glutamato de sódio	0,05	0,05	0,05	0,05
Total	100%	100%	100%	100%

Os empanados de frango foram elaborados conforme fluxograma apresentado na Figura 4. Para elaboração dos empanados, os peitos de frango e a pele de frango foram previamente descongelados e moídos em *cutter* (Sire). Foram homogeneizados no *cutter* a carne de frango, a água gelada e CMS por 30 segundos. Em seguida, foi adicionado o sal e a pele de frango e homogeneizados por 30 segundos. Na sequência, foi adicionada a farinha de pinhão e os demais ingredientes: pimenta branca em pó, alho em pó, cebola em pó, leite em pó, açúcar e glutamato de sódio, e por último o tripolifosfato de sódio, com constante homogeneização por 60 segundos.

Posteriormente, a massa foi colocada em uma superfície lisa com espessura de 1,5 a 2 cm e colocada a -18 °C para congelamento. A seguir, foi realizada a moldagem dos empanados com um molde metálico no formato de hexágono e novamente congelado. Após congelamento, a massa cárnea foi revestida com as coberturas de *predust*, *batter* e a *breeding* e realizada uma pré-fritura em óleo vegetal de soja a 180 °C por 30 segundos. Os empanados de frango foram armazenados em embalagens plásticas a -18 °C até realização das análises.

Figura 5 - Fluxograma geral de elaboração do empanado de frango.



4.3.3. Composição Química Aproximada

A composição centesimal foi realizada conforme metodologias descritas na A.O.A.C (1995). A umidade foi determinada por secagem a 105 °C até peso constante; cinzas por incineração em mufla a 550 °C; os lipídios foram extraídos em Soxhlet com éter de petróleo após hidrólise ácida. O conteúdo de nitrogênio foi determinado pelo método de Microkjeldahl utilizando o fator de conversão em proteína de 6,25. A determinação de fibras total, solúvel e insolúvel foi realizada pelo método enzimático-gravimétrico. O teor de carboidrato foi calculado por diferença dos demais constituintes umidade, cinza, proteína e lipídio.

4.3.4. Análise de Cor Objetiva

A determinação da cor dos empanados de frango foi realizada com o colorímetro portátil Konica Minolta (Modelo CR-400, Japan) com iluminante D65, na parte interna do produto, em 4 pontos diferentes, após 2 e 71 dias de armazenamento. Os resultados foram expressos no sistema da CIELAB empregando os parâmetros L* (luminosidade), a* (vermelho-verde) e b* (amarelo-azul).

4.3.5. Análise de Atividade de Água e pH

A atividade de água foi analisada utilizando o equipamento AquaLab (Decagon 4TE Water Activity Meter, USA) com base no ponto de orvalho. As medidas foram realizadas em duplicatas nos tempos de 2 e 71 dias de armazenamento.

O pH foi medido com auxílio de potenciômetro portátil Testo (Modelo 205 AG Germany). As medidas foram realizadas em triplicatas nos tempos de 2 e 71 dias de armazenamento.

4.3.6. Capacidade de Retenção de Água

A capacidade de retenção de água (CRA) foi determinada de acordo com a metodologia de Troy, Desmond e Buckley (1999). Foram pesados 10 gramas de empanado, aquecido em banho-maria (Marconi, MA 127/BO) a 90°C por 10 minutos e resfriados a temperatura ambiente. Em seguida, foi centrifugado (Eppendorf, 5810 R, Germany) por 10 minutos a 8200 rpm a 4 °C e os resultados foram expressos em porcentagem de água retida.

4.3.7. Análise de Perda de Peso por Cozimento

A perda de peso por cozimento (PPC) foi realizada conforme Santhi e Kalaikannan (2014). Os empanados de frango foram pesados antes e após serem assados em forno tradicional a 220 °C até atingirem a temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado, devido à espessura mais grossa que os empanados comerciais. Os resultados foram expressos em porcentagem de água perdida.

4.3.8. Análise do Perfil de Textura

O perfil de textura foi realizado no texturômetro universal (Stable Micro Systems TA.XT plus, U.K.) utilizando um probe metálico de compressão (P25). Os parâmetros utilizados para analisar as propriedades mecânicas dos empanados foram definidos por Santhi e Kalaikannan (2014) com adaptações: dureza, elasticidade, coesividade e mastigabilidade. As amostras foram assadas em forno tradicional a 220 °C até atingirem a temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado e cortadas em cubo de 1 cm³ após esfriarem. Cada amostra foi comprimida duas vezes a 50% da altura original, a velocidade de

pré-teste foi de 2 mm/s, velocidade do teste de 4 mm/s e velocidade de pós-teste 10 mm/s.

4.3.9. Determinação da Oxidação Lipídica

A oxidação lipídica no empanado de frango foi realizada durante 1, 14, 28, 42 e 70 dias de armazenamento pelo método de substâncias reativas ao TBA – ácido tiobarbitúrico (TBARS) conforme descrito por Tarladgis, Pearson e Dugan (1964) com modificações. Neste procedimento, 5 g de amostra foram pesadas e adicionadas de 25 mL de solução de ácido tricloroacético (TCA) 7,5%. A seguir, foram homogeneizadas em turrax (Tecnal, TE-102) por 1 minuto e posteriormente centrifugadas por 10 minutos a 6000 rpm a 20 °C e filtrado em papel filtro. Uma alíquota de 5 mL do filtrado foi adicionado com 5 mL de ácido tiobarbitúrico (TBA) 0,02 M, e colocados em banho-maria fervente por 35 minutos, resfriados e a leitura foi realizada em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, Inglaterra) a 532 nm. Foi preparada uma curva padrão com 1,1,3,3-tetraetoxipropano em ácido sulfúrico 1% em concentração de 400 mM até 3600 mM. Os resultados foram expressos em mg de TBARS/kg de amostra.

4.4. ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial dos empanados de frango foi realizada no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos/UEL, Londrina-Paraná. O projeto foi avaliado e aprovado pelo Comitê de Ética envolvendo Seres Humanos da Universidade Estadual de Londrina (CAAEE nº 00612818.1.0000.5231). Foi realizado o teste de aceitação e o teste de intenção de compra com 100 indivíduos maiores de 18 anos de ambos os gêneros após serem esclarecidos sobre a pesquisa e assinarem o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido.

Ao participante da pesquisa foi apresentado duas amostras de empanados de frango, sendo a formulação controle e a formulação com adição de 7,5% de adição de farinha de pinhão cozido.

Os empanados de frango foram produzidos aplicando as Boas Práticas de Fabricação (BPF), e analisados quanto sua inocuidade de acordo com a Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001 (Brasil 2001), respeitando o limite de 5×10^3 para coliformes a 45 °C/g e estafilococos coagulase positiva/g, 3×10^3 para clostrídio sulfito redutor a 46 °C/g e ausência de *Salmonella* sp em 25 g.

Os empanados foram assados em forno tradicional a 220 °C até atingirem a

temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado. Logo após, os empanados de frango foram servidos em pratos descartáveis brancos, acompanhados de um copo de água mineral.

Cada participante recebeu duas amostras de empanados de frango devidamente codificados com 3 dígitos aleatórios e foram, orientados a realizar o teste da esquerda para a direita de acordo com a identificação no prato, indicando o valor na escala hedônica estruturada de 9 pontos (1 = desgostei muitíssimo; 9 = gostei muitíssimo) na posição que melhor refletisse a opinião na avaliação dos atributos de cor, textura, sabor e qualidade global. E intenção de compra, através de uma ficha com escala estruturada de 5 pontos, oscilando de 1= certamente não compraria a 5= certamente compraria.

4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados da farinha de pinhão cru e cozido foram submetidos pelo teste t de Student a 5% de probabilidade utilizando o programa RStudio versão 3.5.1 (Boston, MA, 2018). Para análise dos resultados das formulações de empanados com concentrações crescentes de farinha de pinhão foi aplicada a regressão polinomial. E para a análise sensorial foi utilizado o teste t de Student a 5% de probabilidade.

5. REFERÊNCIAS

- ABPA, Associação Brasileira de Proteína Animal, **Relatório Anual**, 2018. Disponível em < <http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf>>. Acesso dia 11 abril de 2019.
- ACORSI, D. M.; BEZERRA, J. R. M. V.; BARÃO, M. Z.; RIGO, M. Viabilidade do processamento de biscoitos com farinha de pinhão. **Ambiência** - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais v. 5, n. 2, p. 207-212, maio/ago, 2009.
- ALVES, E.; KUBOTA, E. H. Conteúdo de fenólicos, flavonoides totais e atividade antioxidante de amostras de própolis comerciais. **Rev. Ciênc Farm Básica Apl.**, p. 37-41, 2013.
- ANJOS, G. R. dos. **Obtenção e caracterização de farinha e amido de pinhão nativos e esterificados com ácido láctico**. 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5 ed. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2011.
- ARIHARA, K. Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Science*, 74, 219-229, 2006.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). **Official Methods of Analysis of the AOAC International**. 16th edn. Arlington: Association of Official Analytical Chemists. 1995.
- BELLO-PÉREZ, L. A., GARCIA-SUÁREZ, F. J., MÉNDEZ-MONTEALVO, G., NASCIMENTO, J. R. O. do, LAJOLO, F. M., CORDENUNSI, B. R. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: A novel starch for application in food industry. **Starch** (58), 283-291, 2006.
- BICUDO, S. C. W., DEMIATE, I. M., BANNACH, G, LACERDA, L. G., CARVALHO FILHO, M. A. S., IONASHIRO, M., SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert. O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 7-12, 2009.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT- Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30. 1995.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001. **Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2001a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 6 de 15 de fevereiro de 2001. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Empanados**. Anexo III. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2001b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 1004 de 11 de dezembro de 1998. **Atribuição de Função de Aditivos, Aditivos e seus Limites Máximos de uso para a Categoria 8 - Carne e Produtos Cárneos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 1998.

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.10, p.221-247, 2011.

CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole, p. 548, 2015.

CAPELLA, A. C. de V. **Farinha de pinhão (*Araucaria angustifolia*): composição e estabilidade do gel**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

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

CASAROTTI, S. N.; JORGE, N. Aspectos tecnológicos dos substitutos de gordura e suas aplicações em produtos lácteos. **Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. J. Brazilian Soc. Food Nutr.**, São Paulo, SP, v. 35, n. 3, p. 163-181, dez. 2010.

CASAROTTO, J. **Uso de antioxidantes naturais na preservação do estado oxidativo de salsichas**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

CORDENUNSI, B. R.; MENEZES, E. W.; GENOVESE, M. I.; COLLI, C.; SOUZA, A. G.; LAJOLO, F. M. Chemical Composition and Glycemic Index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3412–3416, 2004.

COSTA, F. J. O. G da. **Avaliação, caracterização de pinhão (sementes de *Araucaria angustifolia*) nativas do estado do paraná e seu uso em um produto alimentício**. 2014. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

DILL, D. D; SILVA, A. P da; LUVIELMO, M. M. Processamento de empanados: sistemas de cobertura. **Estudos Tecnológicos** - vol. 5, nº 1: 33-49, jan/abr, 2009.

EMATER/ RS – ASCAR. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul. **Pinhão já é colhido no estado**. 2018. Disponível em: <<http://www.emater.tche.br/site/multimidia/noticias/detalhe-noticia.php?id=28102>>. Acesso em: 15 agosto 2019.

FENNEMA, O.R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de alimentos de Fennema**. Tradução: Adriano Brandelli *et al.*. 4ª Ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FETAESC. Federação dos Trabalhadores na Agricultura do Estado de Santa Catarina. **Colheita do pinhão será permitida somente a partir de abril**. 2015. Disponível em: <<http://www.fetaesc.org.br/wp/noticias/colheita-do-pinhao-sera-permitida-somente-a-partir-de-abril/>>. Acesso em: 21 setembro 2017.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Rev. Nutr., Campinas**, 11(1): 3-14, jan./jun., 1998.

FLORES, A. F. **Desenvolvimento de nuggets enriquecidos com fibras e sem adição de glúten**. 2012. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Francisco Beltrão, 2012.

FRANCO, C. M. L.; WONG, KIT-SUM; YOO, SANG-HO; JANE, JAY-LIN . Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

GAMA, T. M. M. T. B.; MASSON, M. L.; HARACEMIV, S. M. C.; ZANETTE, F.; CÓRDOVA, K. R. V. A influência de tratamentos térmicos no teor de amido, cor e aparência microscópica de pinhão nativo (*Araucaria Angustifolia*) e pinhão proveniente de polinização controlada. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 04, n. 2, p. 161-178, 2010.

HUBER, E. **Desenvolvimento de produtos cárneos reestruturados de frango (hambúrguer e empanado) com adição de fibras vegetais como substitutos totais de gordura**. 2012. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

HU, G; YU, W. Effect of hemicellulose from rice bran on low fat meatballs chemical and functional properties. **Food Chemistry**, 186, p. 239-243, 2015.

IAP, Instituto Ambiental do Paraná. **No Paraná, pinhão gera renda para pequenos produtores**. 2016. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/2016/06/933/No-Parana-pinhao-gera-renda-para-pequenos-produtores.html>>. Acesso em 20 de setembro 2017.

JALAL, H., MIR, S., WANI, S. A., SOFI, A. H., PAL, A. M.; RATHER F. Development of low fat meat products. **International Journal of Food Nutrition and Safety**, 4, 98-107, 2013.

KOEHNLEIN, E. A.; CARVAJAL, A. E. S.; KOEHNLEIN, E. M.; COELHO-FERREIRA, J. da S.; INÁCIO, F. D.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Antioxidant activities and phenolic compounds of raw and cooked Brazilian pinhão (*Araucaria angustifolia*) seeds. **African Journal of Food Science**, vol. 6 (21) p. 512-518, 15 Nov. 2012.

KOCK, H. L. de. Sensory evaluation, an important tool for understanding food and consumers. **X**, vol. 1, p. 546-549, 2019.

KUMAR, Y.; YADAV, D. N.; AHMAD, T.; NARSAIAH, K. Recent trends in the use of

natural antioxidants for meat and meat products. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.14, p.796-812, 2015.

KUMAZAWA, S.; HAMASAKA, T.; NAKAYAMA T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry**, v.84, p.329-339, 2004.

LEITE, D. MC., JONG, E. V. de, NOREÑA, C. PZ., BRANDELLI, A. Nutricional evaluation of *Araucaria angustifolia* seed flour as a protein complement for growing rats. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 88, 1166-1171, 2008.

LUVIELMO, M. de M; DILL, D. D. Utilização da goma metilcelulose para redução da absorção de gordura em produtos empanados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.29, n.2, p. 107-118, jul./dez. 2008.

MALLIKA, E. N., PRABHAKAR, K.; REDDY, P. M. Low fat meat products – an overview. **Veterinary World**, 2, 364-366, 2009.

MAYER, C.; BRUM, L. F. W. Importância da cobertura na qualidade de empanados de frango. **Rev. Ciências Agroveterinárias e Alimentos**, 2012.

MELO, L. S. M.; CLERICI, M. T. P. S. Desenvolvimento e avaliação tecnológica, sensorial e físico-química de produto cárneo, tipo hambúrguer, com substituição de gordura por farinha desengordurada de gergelim. **Alim. Nutr.** 2013.

MILANI, L. I. G.; TERRA, N. N.; FRIES, L. M.; REZER, A. P. de S.; FERREIRA, S. F.; CICHOSKI, A. J.; VALENTE, C. R. F. Oxidação lipídica, características sensoriais e cor da carne de frango adicionada de extratos de caqui (*Diospyros kaki*, L.) e submetida a tratamento térmico. **Rev. Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 13, n. 4, p. 242-250, out./dez. 2010.

MINIM, V. P. R. **Análise sensorial: estudos com consumidores**. 3 ed., Viçosa, MG: Editora UFV, p. 332, 2013.

NUNES, T. P.; TRINDADE, M. A.; ORTEGA, E. M. M.; CASTILLO, C. J. C. Aceitação sensorial de reestruturado empanado elaborado com filé de peito de galinhas matrizes de corte e poedeiras comerciais. **Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 2006.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006.

OLIVEIRA, D. F.; COELHO, A. R.; BURGARDT, V. de C. daF.; HASHIMOTO; LUNKES, A. M.; MARCHI, J. F.; TONIAL, I. B. Alternativas para um produto cárneo mais saudável: uma revisão. **Braz. J. Food Technol**, Campinas, v. 16, n. 3, p. 163-174, jul./set. 2013.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. 1 ed., Porto Alegre, Editora Artmed, p. 293, 2005.

PENG, X.; YAO, Y. Carbohydrates as fat replacers. **Annual Review of Food Science and Technology**, 8, 331-351, 2017.

PEREIRA, M. G. **Aplicação de antioxidantes naturais em carne mecanicamente separada (CMS) de ave**. 2009. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

PIGOZZI L.; CONTO L. C. de; VEECK, A. P. L. Análise da composição centesimal, da presença de compostos fenólicos e da atividade antioxidante em pinhão, sob diferentes formas de processamento. **Rev. Instituto Federal de Santa Catarina**. 2015.

PINHEIRO, M. V. S.; PENNA, A. L. B. Substitutos de gordura: tipos e aplicações em produtos lácteos. **Alim. Nutr, Araraquara**, v. 15, n. 2, p. 175-186, 2004.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Rev. Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 755-760, 2006.

ROCHA, Y. J. P. **Aplicação de fibra de ervilha em produtos cárneos**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado de Ciências da Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, 2015.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 28 (3): 620-628, jul.-set. 2008.

RUFINO, M. do S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. de G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{o+}. **Comunicado Técnico on line: Embrapa**, Fortaleza, 2007.

RUFINO, M. do S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. de G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Comunicado Técnico on line: Embrapa**, Fortaleza, 2007.

RUFINO, M. do S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. de G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pelo método de redução do ferro FRAP. **Comunicado Técnico on line: Embrapa**, Fortaleza, 2007.

SANT'ANA, V.; SFOGLIA, N. M.; MERCALI, G. D.; CORRÊA, A. P. F.; BRANDELLI, A. Effect of cooking on polyphenols and antioxidant activity of *Araucaria angustifolia* seed coat and evaluation of phytochemical and microbiological stability over storage. **Rev. International Journal of Food Science and Technology**, 51, 1932–1936, 2016.

SANTHI, D.; KALAIKANNAN, A. The effect of the addition of oat flour in low-fat chicken nuggets. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, 4, 1-4, 2014.

SANTOS, A. J. dos; CORSO, N. M.; MARTINS, G.; BITTENCOURT, E. Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no estado do Paraná. **Floresta**, 32 (2), p. 163-169, 2002.

SANTOS JÚNIOR, L. C. O. dos; RIZZATTI, R.; BRUNGERA, A.; SCHIAVINI, T. J.; CAMPOS, E. F. M. de; NETO, J. F. S.; RODRIGUES, L. B.; DICKEL, E. L.; SANTOS, L.

R. dos. Desenvolvimento de hambúrguer de carne de ovinos de descarte enriquecido com farinha de aveia. **Ciência Animal Brasileira**, v. 10, n. 4, p. 1128-1134, out./dez. 2009.

SCHVEITZER, B.; ROSA, A. M. da; GRANEMANN, P.; KLOCK, A. L. S.; RIZZATTI, I. M.; FOPPA, T. Caracterização química de pinhões – sementes de *Araucaria angustifolia* – em diferentes formas de preparo. **RIES**, ISSN 2238-832X, Caçador, v.3, n.1, p. 93-104, 2014.

SILVA, Claudia M.; ZANQUI, A. B.; SOUZA, A. H. P.; GOHARA, A. K.; GOMES, S. T. M.; SILVA, E. A. da; CARDOZO FILHO, L.; MATSUSHITA, M. Extraction of oil and bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze using subcritical n-propane and organic solvents. **Rev. The Journal of Supercritical Fluids**, p. 14-21, 2016.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Rev. Quim. Nova**, 22 (1), 94-103, 1999.

SILVA, A. R. da; DINIZ, K. M.; YAMAGUCHI, M. M. Biomassa da banana verde como ingrediente na elaboração de empanado de frango. In: OLIVEIRA, A. F. de; STORTO, L. J. **Tópicos em ciências e tecnologia de alimentos: resultados de pesquisas acadêmicas**. 3 ed. São Paulo: Blucher, 2017. p. 301-318.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. dos S.; KOBLITZ. Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682, jul./set. 2010.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Rev. Nutr.**, Campinas, 15(1):71-81, jan./abr., 2002.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V. C.; KUBOTA, E. H.; GUTKOSKI, L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40: 1206-1214, 2007.

TANAMATI, A. A. C.; AGUIAR, A. C.; BOROSKI, M.; MONTANHER, P. F.; SOUZA, N. E. de; GODOY, H. T.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Proximate composition and quantification of fatty acids in breaded chicken steak. **Rev. Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 31(1): 178-183, jan.-mar. 2011.

TARLADGIS, B. G; PEARSON, A. M; DUGAN, L. R. Jr. Chemistry of the 2-thiobarbituric test for determination of oxidative rancidity in foods. Formation of the tba-malonaldehyde complex without acid-heat treatment. **Journal Food Science Agriculture**, v.5, p.602-604, 1964.

THYS, R. C. S.; CUNHA, M. Avaliação do tratamento térmico da semente do pinhão no teor de amido resistente e de compostos fenólicos de sua farinha. 5º Simpósio de Segurança Alimentar: Alimentação e Saúde, Bento Gonçalves, RS, 2015.

TROY, D. J., DESMOND, E. M.; BUCKLEY, D. J. Eating quality of low-fat beef burgers containing fat-replacing functional blends. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 79, 507-516, 1999.

UBABEF. União Brasileira de Avicultura. **Revista Avicultura Brasil**, n.1. 2012. Disponível

em: <<http://abpa-br.com.br/files/publicacoes/938d713b69d9f25901b1d810f038272b.pdf>>. Acesso em: dia 18 setembro de 2017.

VEIT, J. C.; FREITAS, J. M. A. de; REIS, E. S. dos; MALUF, M. L. F.; FEIDEN, A.; BOSCOLO, W. R. Caracterização centesimal e microbiológica de *nuggets* de mandi-pintado (*Pimelodus britskii*). **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, n. 3, p. 1041- 1048, jul/set. 2011.

WEISS, J., GIBIS, M., SCHUH, V.; SALMINEN, H. Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. **Meat Science**, 86, 196-213, 2010.

YU, P.; LOW, M. Y.; ZHOU, W. Design of experiments and regression modelling in food flavour and sensory analysis: A review. **Trends in Food & technology**, vol. 71, p. 202-215, 2018.

ZORTÉA-GUIDOLIN, M. E., CARVALHO, C. W. P. de, GODOY, R. C. B. de, DEMIATE, I. M.; SCHEER, A. de P. Influence of extrusion cooking on in vitro digestibility, physical and sensory properties of brazilian pine seeds flour (*Araucaria Angustifolia*). **Journal of Food Science**, 82, 977-984, 2017.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta dissertação foram redigidos na forma de artigos científicos, na formatação exigida pela revista, sendo o artigo 1 intitulado: “*Efeito do cozimento nas características físico-químicas e estruturais da farinha de pinhão (Araucaria angustifolia)*” a ser submetido na revista LWT: Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie - Food Science and Technology. E o artigo 2 intitulado: “*Elaboração, caracterização e estabilidade de empanado de frango com inclusão de farinha de pinhão (Araucaria angustifolia) como substituto de gordura*” a ser submetido na Revista International Journal of Food Science and Technology.

6.1. ARTIGO CIENTÍFICO 1

Efeito do cozimento nas características físico-químicas e estruturais da farinha de pinhão (*Araucaria angustifolia*)

Resumo: O objetivo do trabalho foi caracterizar e avaliar as diferenças entre as farinhas de pinhão cru e cozido quanto às suas propriedades químicas, térmicas, reológicas e estruturais. A coloração das farinhas foi diferente, pois ocorreu migração de compostos fenólicos da casca para o endosperma durante o cozimento. Assim, a farinha de pinhão cozido apresentou maiores quantidades de compostos fenólicos totais e maior atividade antioxidante do que a farinha de pinhão cru. O cozimento provocou alterações na estrutura dos grânulos de amido, mas ainda foi possível notar, através de MEV, a presença de alguns grânulos intactos. Os resultados de DSC para o amido de pinhão cozido foram semelhantes ao do amido de pinhão cru, no entanto, a avaliação do amido de pinhão cozido foi difícil por este apresentar características de amido pré-gelatinizado. O poder de inchamento da farinha de pinhão cru elevou-se progressivamente até 80 °C atingindo inchamento de 11%. Por sua vez, a farinha de pinhão cozido apresentou inchamento máximo de 8% a 70 °C. Através das propriedades de pasta, avaliadas em Brabender, verificou-se que a temperatura de pasta da farinha de pinhão cozido foi menor que a de pinhão cru e que os perfis de viscosidade entre as farinhas foram distintos. A farinha de pinhão cozido apresentou pico de viscosidade menor, mas, a viscosidade aumentou progressivamente com o resfriamento, o que é característico de amido pré-gelatinizado. Diversas propriedades físico-químicas encontradas para ambas as farinhas as tornam matérias-primas interessantes para aplicação em vários produtos alimentícios.

Palavras-chaves: *Araucaria angustifolia*, Compostos fenólicos, Gelatinização, Semente

1. Introdução

A *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze é uma espécie vegetal do tipo arbóreo, típica de clima subtropical e clima temperado úmido (Cladera-Olivera *et al.*, 2011). Sua região de ocorrência nativa se estende pelo sul do Brasil, leste do Paraguai e nordeste da Argentina (Branco *et al.*, 2016). Devido à exploração de sua madeira durante os séculos passados, restaram apenas cerca de 5 a 8% de árvores nativas no ambiente natural (Pinto *et al.*, 2012).

A Araucária produz as sementes denominadas pinhão, com produção sazonal que ocorre entre os meses de abril a agosto (Branco *et al.*, 2016; Peralta *et al.*, 2016) e, para algumas comunidades rurais a semente representa uma fonte de renda alternativa (Santos *et al.*, 2002).

As sementes são consumidas por seres humanos (cozida em água ou assada), como também servem de alimento para diversos animais (Bicudo *et al.*, 2009; Ribeiro *et al.*, 2014; Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017a). Além do consumo tradicional, o desenvolvimento de novos produtos a partir do pinhão ou sua utilização como ingrediente, pode estimular seu processamento e comercialização, aumentando toda a cadeia produtiva e contribuindo como elemento primordial para o plantio e a preservação das Araucárias, evitando a extinção da espécie (Leite *et al.*, 2008).

O pinhão possui coloração marrom avermelhada e a parte comestível possui tonalidade branca quando cru. Após cozido em água, a casca apresenta tonalidade mais avermelhada, enquanto a parte comestível (interna) tem coloração variando entre amarelo e vermelho (Cordenunsi *et al.*, 2004). A película no interior da casca e a própria casca são extremamente amargas e adstringentes, pois apresentam compostos fenólicos que são responsáveis pela coloração avermelhada da água e da parte comestível do pinhão quando cozido. Durante o cozimento da semente de pinhão, os compostos fenólicos presentes na casca e na película migram para a parte comestível da semente (Cordenunsi *et al.*, 2004; Sant'Ana *et al.*, 2016). Sabe-se que os compostos fenólicos estão associados à capacidade antioxidante, que possuem benefícios potenciais na prevenção de doenças cardiovasculares, neurológicas e cancerígenas (Cordenunsi *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2010).

O pinhão é fonte de carboidratos, principalmente amido com teor de 70,64% (base seca), e fibra alimentar com teor de 10,60% (base seca). Também é composto por proteínas (6,89% em base seca), lipídios (2,51% em base seca) e cinzas (3,00% em base seca), além de apresentar alto conteúdo de umidade, em torno de 50% (Cordenunsi *et al.*, 2004). Por sua vez, a elevada umidade no pinhão pode favorecer o crescimento microbiano, durante a estocagem, aumentando sua perecibilidade e impedindo a comercialização. Uma forma de conservação para aumentar a vida útil do pinhão, é a produção de farinha, que por meio de processo de secagem, ocorre à remoção da água contida na semente, diminuindo as alterações microbiológicas e enzimáticas, tornando possível armazenar por longos períodos do ano (Cladera-Olivera *et al.*, 2008; Leite *et al.*, 2008; Daudt *et al.*, 2016).

A produção de farinha de pinhão possibilita o consumo além da época da colheita do pinhão, e permite ampliar o consumo para as demais regiões do país, através da elaboração de

novos produtos a base de farinha de pinhão, como biscoitos (Acorsi *et al.*, 2009), pães com ou sem glúten (Polet *et al.*, 2013; Basso *et al.*, 2015), ou produtos extrusados tipo snacks (Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017a). Outra vantagem da farinha de pinhão é a utilização em produtos para atender pessoas com doenças celíacas, uma vez que o pinhão não tem as proteínas do glúten. Ainda há a possibilidade de uso do pinhão através da extração de seu amido. Há estudos que relataram as propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido de pinhão (Bello-Pérez *et al.*, 2006; Pinto *et al.*, 2012; Cordoba *et al.*, 2016; Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017b).

Apesar de haver trabalhos na literatura relatando a utilização da semente do pinhão em diversos produtos alimentícios, ainda não há estudos que avaliam as propriedades térmicas, reológicas e estruturais de farinhas de pinhão cru e cozido. Assim, o objetivo do trabalho foi caracterizar e avaliar as diferenças entre as farinhas de pinhão cru e cozido quanto às suas propriedades químicas, térmicas, reológicas e estruturais para subsidiar futuras aplicações em produtos alimentícios.

2. Material e métodos

2.1 Material

As sementes da *Araucaria angustifolia* foram obtidas no município de Farroupilha/RS, coletadas no solo logo após a queda natural da Araucária na safra do ano de 2018, e foram armazenadas sob refrigeração. Os reagentes utilizados nas análises foram todos de grau analítico.

2.2 Preparo da farinha de pinhão

As sementes de pinhão foram separadas em duas partes. Uma parte das sementes foi utilizada crua e outra parte foi previamente cozida. O cozimento das sementes foi realizado conforme Koehnlein *et al.* (2012) com algumas adaptações. As sementes foram cozidas em panela de pressão por 30 minutos com água, na proporção de 500 g de pinhão para 1 L de água. Posteriormente, as sementes cru e cozido foram descascadas manualmente e moídas em processador formando gritz. Os gritz foram secos em estufa com circulação forçada de ar a 40°C até peso constante. Em seguida, o material foi triturado em moinho de bancada (IKA®, A11, Brasil), e peneirado em peneira de 28 mesh. As farinhas obtidas foram armazenadas em embalagens plásticas, e mantidas sob refrigeração até momento das análises. As análises

foram realizadas com as farinhas de pinhão cru e cozido, exceto as análises de propriedades térmicas e microscopia eletrônica de varredura, que foram realizadas com o amido extraído das farinhas, através de suspensão em água em agitação posterior centrifugação para a remoção de fibras.

2.3 Medida de cor

A determinação da cor das farinhas de pinhão foi feita com colorímetro portátil (Konica Minolta®, CR-400, Japão) com iluminante D65. Os resultados foram expressos no sistema CIELAB empregando os parâmetros L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul).

2.4 Composição química aproximada

A composição química foi realizada conforme metodologias descritas pela A.O.A.C. (1995). A umidade foi determinada por secagem em estufa a 105 °C até peso constante; cinzas por incineração em mufla a 550 °C; os lipídios foram extraídos em Soxhlet com éter de petróleo. O conteúdo de nitrogênio foi determinado pelo método de Microkjeldahl utilizando o fator de conversão em proteína de 6,25. A determinação de fibras total, solúvel e insolúvel foi realizada pelo método enzimático-gravimétrico. O teor de carboidrato foi calculado por diferença dos demais constituintes.

O conteúdo de amido total foi determinado de acordo com o método 76-11.01 da AACC (1999), com modificações. O amido das farinhas foi hidrolisado pela enzima amiloglucosidase (28 U/ mL) (Sigma-Aldrich, A9913, St. Louis, MO, EUA) e a glicose produzida foi quantificada usando um kit de determinação de glicose (Bioliqid, Paraná, Brasil) em espectrofotômetro a 505 nm.

2.5 Composição de ácidos graxos

A extração de lipídios foi realizada conforme a metodologia de Bligh e Dyer (1959) com modificações. Foram utilizados 40 g de farinha de pinhão, adicionou-se 120 mL de clorofórmio e metanol (2:1 v/v) e manteve-se em agitação por 1 h. Posteriormente, 40 mL de clorofórmio e 40 mL de água destilada foram adicionados e a mistura foi submetida a uma nova agitação por 20 min. O material foi filtrado sob vácuo, o filtrado foi transferido para um

funil de separação e acrescentou-se 10 mL de solução aquosa de NaCl 0,9%, equivalente a 1/5 do volume filtrado. Após a separação das fases, a fase contendo clorofórmio e matéria graxa foi recolhida em um balão volumétrico e o solvente foi evaporado em evaporador rotativo a 34 °C.

A hidrólise e transesterificação dos ácidos graxos foi realizada de acordo com o método 5509 da ISO (2000). Em 200 mg da matéria graxa foram adicionados 2 mL de n-heptano e submetidos a uma agitação vigorosa até a completa solubilização dos lipídios. Em seguida, 2 mL de solução NaOH/metanol 2 M foi adicionado e novamente submetido a agitação. A solução permaneceu em repouso até completa separação das fases. A fase superior, contendo n-heptano e ésteres metílicos de ácidos graxos foi extraída com o auxílio de pipetador automático, transferida para vial âmbar e armazenada a -18 °C até o momento da análise.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (PerkinElmer, modelo Clarus 680 GC) e coluna capilar (100 m x 0,25 mm) com 2,25 µm de cianopropilpolisiloxano CO SII 88. A rampa de temperatura da coluna foi programada para 65 °C por 15 min; 10 °C.min⁻¹ até 165 °C e mantidos por 2 min; 4 °C.min⁻¹ até 185 °C e mantido por 8 min; 4 °C.min⁻¹ até 235 °C e mantidos por 5 min. O detector e o injetor foram mantidos a 260 °C, usando-se um Split de 1/100. O fluxo de gases foi de 1,2 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (H₂), 30 mL.min⁻¹ para o gás auxiliar (N₂), 30 e 300 mL.min⁻¹ para os gases da chama, H₂ e ar sintético, respectivamente. A identificação dos ácidos graxos foi baseada em padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA). A área dos picos foi determinada por integrador acoplado ao cromatógrafo gasoso. Os resultados foram expressos como porcentagens relativas dos ácidos graxos identificados.

2.6 Determinação dos compostos fenólicos totais

Um extrato foi preparado na proporção de 1:10 (m/v), sendo 1 g de farinha de pinhão para 10 mL de solução acetona: água (70:30 v/v), e posteriormente, a suspensão foi agitada a 150 rpm por 1 hora de acordo com Koehnlein *et al.* (2012), com modificações. Os compostos fenólicos totais (CFT) foram determinados utilizando 0,5 mL de extrato de farinha de pinhão, 0,5 mL do reagente Folin- Ciocalteu 0,9 N e 0,5 mL de carbonato de sódio 10% (m/v). A mistura foi incubada no escuro por 60 minutos a temperatura ambiente (Kumazawa, Hamasaka e Nakayama, 2004). Em seguida, foi feita a leitura em espectrofotômetro (Libra

S22, Biochrom, England) a 760 nm. A solução controle continha Folin- Ciocalteau 0,9 N, carbonato de sódio 10% (m/v) e água. O ácido gálico foi usado como padrão e os resultados foram expressos em miligrama de ácido gálico equivalentes por grama de amostra (mg GAE.g⁻¹).

2.7 Determinação da atividade antioxidante

Os extratos da farinha de pinhão cru e cozido utilizados nas análises da atividade antioxidante foram preparados segundo a metodologia descrita por Rufino *et al.* (2007a, b, c), com adaptações. Uma suspensão de 1,0 g de amostra em 4 mL de etanol 70% (v/v) foi homogeneizada e mantida em repouso no escuro por 60 minutos. Em seguida, a suspensão foi centrifugada por 10 minutos a 11000 rpm e a parte líquida foi transferida para balão volumétrico de 10 mL. Com a parte sólida, realizou-se uma segunda extração com 4 mL de acetona 70% (v/v), e a suspensão foi homogeneizada e mantida em repouso por 60 minutos. A suspensão foi centrifugada, e a parte líquida foi transferida para mesmo balão de 10 mL e completou-se o volume com água destilada.

A determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), modificada por Rufino *et al.* (2007b). Foram transferidos 0,1 mL de cada diluição do extrato para tubos de ensaio contendo 3,9 mL de radical DPPH (solução de DPPH 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$, diluída em álcool etílico). Foi utilizado 0,1 mL de solução controle (solução com álcool etílico 70%, acetona 70% e água v/v) com 3,9 mL do radical DPPH. A seguir, foram realizadas leituras em espectrofotômetro a 515 nm no tempo de 120 min e utilizado etanol 70% (v/v) como branco. Os resultados foram expressos em EC₅₀, que corresponde à quantidade de amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH.

A atividade antioxidante pelo método de ABTS^{•+} (2,2', azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) foi realizada utilizando a metodologia descrita por Rufino *et al.* (2007a). O radical ABTS^{•+} foi formado pela reação da solução estoque de ABTS^{•+} 7 mM com a solução de persulfato de potássio 140 mM, incubados no escuro por 16 horas, a temperatura ambiente. O radical, assim formado, foi diluído em etanol até apresentar absorvância 0,70 ± 0,05 a 734 nm. Uma alíquota de 30 μL do extrato foi transferida para tubos de ensaio com 3,0 mL do radical ABTS^{•+} em ambiente escuro. Após 6 minutos de reação da mistura, a absorvância foi lida em espectrofotômetro a 734 nm. Uma curva padrão foi construída com solução de Trolox

2 mM e os resultados foram expressos em μM de Trolox por grama de amostra.

A atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP) foi determinado de acordo com Benzie e Strain (1996), com modificações de Rufino *et al.* (2007c). A solução do reagente FRAP foi obtida com 25 mL de tampão acetato (0,3 M pH 3,6), 2,5 mL de solução de TPTZ (2,4,6-Tris (2-pyridyl)-s-triazine) 10 mM diluído em HCl 40 mM, e 2,5 mL de solução de FeCl_3 20 mM. Para a reação, foi utilizado 90 μL do extrato da amostra, 270 μL de água destilada e 2,7 mL de reagente FRAP, homogeneizados e levados ao banho-maria a 37 °C por 30 minutos. Foi feita a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 595 nm. O reagente FRAP foi utilizado para calibrar o espectrofotômetro e os resultados foram expressos em μM de sulfato ferroso por grama de amostra.

2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do amido de pinhão foi realizada conforme Cancian *et al.* (2018). A extração do amido da farinha de pinhão foi suspensa em água destilada e agitada por 30 minutos. Posteriormente foi peneirado em peneiras de 100 mesh e secas em estufa a 40 °C. As amostras foram previamente mantidas em dessecador por sete dias com cloreto de cálcio anidro, e, foram revestidas com uma película de ouro 15 nm de espessura (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha). As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (FEI Company, Netherlands) com aumento de 500 e 2000 vezes, operando com um acelerador de voltagem 9 kV. O diâmetro médio foi obtido mensurando os grânulos de amido na escala de 200 μm (500 vezes de aumento).

2.9 Propriedade térmica (DSC)

As propriedades térmicas foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de acordo com método descrito por Franco *et al.* (2002), com adaptações. A extração do amido da farinha de pinhão foi suspensa em água destilada e agitada por 30 minutos. Posteriormente foi peneirado em peneiras de 100 mesh e secas em estufa a 40 °C. Foram pesados 3 mg de amido de pinhão, em base seca, em cápsulas de alumínio e misturadas com 9 μL de água destilada. Depois, as cápsulas foram fechadas e mantidas por 24 h, em refrigerador, para melhor distribuição da umidade. As cápsulas foram colocadas no equipamento (SHIMADZU, DSC-60, Japão), aquecidas a uma razão de 5 °C/minuto, de 25 a

100 °C e uma cápsula de alumínio vazia foi utilizada como referência.

2.10 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento foi feito conforme a metodologia descrita por Schoch (1969) adaptada por Rocha, Demiate e Franco (2008). Suspensões de 0,2 gramas de farinha em 18 mL de água destilada foram colocadas em tubos. Posteriormente, as suspensões foram homogeneizadas em vortex e em seguida, aquecidas em banho de água com agitação (Tecnal, TE-053, Brasil) durante 30 minutos nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C. Na sequência, as suspensões foram retiradas do banho, secas e pesadas. O peso da mistura foi completado para exatamente 20 gramas de água destilada. A seguir, os tubos foram fechados, invertidos para homogeneizar e centrifugar (Eppendorf, 5810 R, Alemanha) a 3200 rpm por 15 minutos. O precipitado da centrifugação coletado foi determinado como peso do sedimento dividido pelo peso de amostra seca. A solubilidade foi realizada utilizando 5 mL do sobrenadante e foi seco em estufa (DeLeo) a 105 °C por 24 horas. O resultado da solubilidade é expresso em porcentagens da diferença do peso inicial e pelo peso final, multiplicado por 100.

2.11 Propriedade de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas utilizando um Viscógrafo (Brabender®, 680023, Alemanha) com mola de sensibilidade de 700 cm.gf conforme metodologia Mariotti *et al.* (2018), com modificações. Suspensões aquosas das amostras (12,5% em base seca), em 400 mL de água, foram aquecidas de 30 a 95 °C, com agitação constante (75 rpm) e taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. As suspensões foram mantidas a 95 °C por 10 min e, então, resfriadas a 50 °C, com taxa de resfriamento de 1,5 °C/min sob agitação constante.

2.12 Análise estatística

Os resultados foram analisados utilizando o programa RStudio versão 3.5.1 (Boston, MA, 2018), em que foi aplicado o teste t de Student a 5% de probabilidade.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização das farinhas de pinhão cru e cozido

Após o processamento para obtenção das farinhas de pinhão cru e cozido, observou-se que estas possuíam colorações diferentes. Assim, os parâmetros de cor foram avaliados e estão apresentados na Tabela 1. Os valores de L^* , a^* e b^* diferiram ($p < 0,05$) entre as farinhas. Pode ser observado que a farinha de pinhão cozido tem menor valor de L^* e maiores valores de a^* e b^* , do que a farinha de pinhão cru. Desta forma, pode-se afirmar que a cor da farinha cru, aproxima-se do branco, enquanto a farinha de pinhão cozido apresenta-se mais escura, com uma tonalidade marrom. Essa diferença pode estar relacionada com a migração de compostos fenólicos presentes na casca, durante o cozimento, que é transferido para a parte comestível da semente, tornando-a mais escura (Daudt *et al.*, 2014).

Através da composição química (Tabela 1) percebe-se que o componente que mais se destacou nas farinhas de pinhão foi o carboidrato, com teor de cerca de 87%. A farinha de pinhão cozido apresentou 5,96% de proteínas, diferindo ($p < 0,05$) da farinha de pinhão cru que apresentou 5,82%. Apesar de diferentes, os teores de proteínas foram próximos aos 5,17% de proteínas encontrados por Zortéa-Guidolin *et al.* (2017a) que desenvolveram produtos extrusados tipo snacks a partir da farinha de pinhão cru.

Os teores de lipídios, fibra alimentar total e fibra solúvel não apresentaram diferenças ($p > 0,05$) entre os tratamentos, já para o teor de fibra insolúvel foi observado diferença ($p < 0,05$), e a farinha de pinhão cozido apresentou maior teor de fibra insolúvel, quando comparado com a farinha de pinhão cru, a provável causa pode ter sido devido à quantificação de amido retrogradado como fibra. O conteúdo de amido da farinha de pinhão cozido foi menor ($p < 0,05$) do que para a farinha de pinhão cru, apresentando 62,56 e 65,29%, respectivamente, isso pode ser justificado já que na farinha de pinhão cozido ocorreu a gelatinização do amido e as cadeias de amilose, podem ter sido lixiviadas para a água de cozimento, além de que os amidos retrogradados são resistentes à ação enzimática.

Tabela 1

Composição química e físico-química da farinha de pinhão cru e cozido.

Componente (%)	Cru**	Cozido***
L*	88,55±0,10 ^a	80,24±0,45 ^b
a*	1,72±0,01 ^b	4,40±0,16 ^a
b*	10,45±0,14 ^b	13,87±0,30 ^a
Umidade	8,63±0,09 ^b	9,03±0,07 ^a
Cinzas	3,01±0,07 ^a	2,67±0,03 ^b
Proteína	5,82±0,06 ^b	5,96±0,03 ^a
Lipídios	4,28±0,64 ^a	4,35±0,23 ^a
Carboidrato	86,89	87,01
Amido total	65,29±0,86 ^a	62,56±0,37 ^b
Fibra alimentar total	8,12±0,44 ^a	8,65±0,31 ^a
Fibra alimentar insolúvel	6,57±0,17 ^b	7,77±0,19 ^a
Fibra alimentar solúvel	1,55±0,55 ^a	0,88±0,36 ^a

Resultados das médias ± desvio padrão realizados em triplicata (n = 3) L* (luminosidade), a* (vermelho-verde), b* (amarelo-azul), cinzas (b.s.), proteína (b.s.), lipídios (b.s.), amido total (b.s.). Fibra alimentar total (b.s.), insolúvel (b.s.) e solúvel (b.s.) em duplicata (n = 2). Médias seguidas de diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05).

farinha de pinhão cru *farinha de pinhão cozido

Os ácidos graxos predominantes na farinha de pinhão foram o ácido linoleico (18:2n-6), ácido palmítico (16:0), ácido oleico (18:1n-9) e o ácido graxo behênico (22:0) (Tabela 2). As farinhas produzidas com o pinhão cru e cozido apresentaram diferenças (p<0,05) entre si, para o ácido 16:1n-9 (ácido palmitoléico) e 20:1n-9 (ácido gadoléico). Os ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis à oxidação com o aquecimento durante o cozimento e podem ter se degradado (Silva *et al.*, 2016). Os demais ácidos graxos não diferiram (p>0,05).

Tabela 2

Composição dos ácidos graxos em % presentes na farinha de pinhão cru e cozido.

Ácidos graxos (%)	Cru*	Cozido**
14:0	0,22±0,02 ^a	0,19±0,00 ^a
16:0	13,12±0,15 ^a	11,31±1,13 ^a
16:1n-7	0,10±0,01 ^a	0,10±0,00 ^a
16:1n-9	0,30±0,02 ^a	0,24±0,00 ^b
18:0	2,40±0,07 ^a	2,15±0,39 ^a
18:1n-9	11,90±0,24 ^a	10,76±0,37 ^a
18:2n-6	55,44±0,70 ^a	58,92±1,80 ^a
20:0	1,60±0,30 ^a	1,22±0,45 ^a
18:3n-6	0,38±0,01 ^a	0,46±0,03 ^a
20:1n-9	2,05±0,02 ^b	2,43±0,10 ^a
18:3n-3	1,75±0,02 ^a	1,84±0,17 ^a
22:0	9,41±0,41 ^a	9,16±0,36 ^a
22:1n-9	1,32±0,08 ^a	1,20±0,14 ^a

Resultados das médias ± desvio padrão em duplicata (n = 2). Médias seguidas de diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05).

*farinha de pinhão cru **farinha de pinhão cozido

3.2 Atividade antioxidante das farinhas de pinhão cru e cozido

Os teores de compostos fenólicos totais (CFT) foram de 515,38 e 1534,04 mg GAE.g⁻¹ para a farinha de pinhão cru e cozido, respectivamente (Tabela 3). Esse fato está associado aos compostos fenólicos, que durante o cozimento, migram da casca para a parte comestível da semente. Koehnlein *et al.* (2012) e Sant'Ana *et al.* (2016) também obtiveram em seus estudos maiores teores de compostos fenólicos na semente de pinhão cozido, quando comparado com a semente de pinhão cru.

A atividade antioxidante das farinhas de pinhão cru e cozido foram avaliadas por três métodos *in vitro*, onde cada um possui um mecanismo de ação diferente. Os resultados estão expressos na Tabela 3. No método DPPH, foram observados EC₅₀ de 5256,47 g.g⁻¹ DPPH de farinha de pinhão cozido e 12879,88 g.g⁻¹ DPPH de farinha de pinhão cru, a partir desse resultado podemos afirmar que a farinha de pinhão cozido possui maior ação antioxidante. Neste mecanismo, o antioxidante doa um elétron ou hidrogênio para o radical livre DPPH,

mudando sua cor. Com isso, há a diminuição da absorbância em função do maior consumo de DPPH. Desta forma, os resultados da atividade antioxidante são descritos como a quantidade de DPPH consumida pelo antioxidante necessária para decrescer em 50% a concentração inicial do radical DPPH, denominada EC₅₀. Assim, quanto maior o consumo de DPPH pela amostra, menor a EC₅₀ e maior a atividade antioxidante (Koehnlein *et al.*, 2012).

A atividade antioxidante determinada pela captura do radical livre ABTS baseia-se na capacidade de um composto antioxidante reduzir-se em um radical cátion (ABTS^{o+}), diminuindo a absorbância. Através deste método, foram obtidas atividades antioxidantes de 3,65 µM ET.g⁻¹ para a farinha de pinhão cru e de 14,51 µM ET.g⁻¹ para a farinha de pinhão cozido, onde quanto maior o valor, como no caso da farinha de pinhão cozido, maior é a ação antioxidante da amostra.

A atividade antioxidante avaliada pelo método de redução do ferro foi de 0,12 µM FeSO₄.g⁻¹ e 0,04 µM FeSO₄.g⁻¹, para a farinha de pinhão cru e a farinha de pinhão cozido, respectivamente. Nesse ensaio, quanto maior a redução do íon Fe³⁺ para Fe²⁺, maior é a atividade antioxidante, e assim, menores valores são obtidos devido à transferência de elétron.

Em todos os métodos *in vitro* testados foi observada maior atividade antioxidante na farinha de pinhão cozido. É possível que isto tenha ocorrido em virtude da migração dos compostos fenólicos presentes na casca do pinhão para a parte comestível. Koehnlein *et al.* (2012) e Sant'Ana *et al.* (2016), encontraram em seus estudos maior atividade antioxidante para a semente de pinhão cozido, quando comparado com a semente de pinhão cru.

Tabela 3

Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante da farinha de pinhão cru e cozido.

Parâmetros	Cru*	Cozido**
CFT (mg GAE.g ⁻¹) ¹	515,38±9,89 ^a	1535,04±29,47 ^b
DPPH (g.g ⁻¹ DPPH) ²	12879,88±163,88 ^a	5256,47±39,62 ^b
ABTS (µM ET.g ⁻¹) ³	3,65±0,18 ^b	14,51±0,76 ^a
FRAP (µM FeSO ₄ .g ⁻¹) ⁴	0,12±0,001 ^a	0,04±0,006 ^b

Resultados das médias ± desvio padrão em triplicata (n = 3).¹ Os resultados de CFT (compostos fenólicos totais) foram expressos em mg de ácido gálico equivalentes por g de amostra. ² Os resultados de DPPH foram expressos em g de amostra por g de DPPH. ³ Os resultados de ABTS foram expressos em µM equivalente Trolox por g de amostra. ⁴ Os resultados de FRAP foram expressos em µM de sulfato ferroso por g de amostra.

*farinha de pinhão cru **farinha de pinhão cozido

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias dos amidos das farinhas de pinhão cru e cozido estão mostradas na Fig. 1. Através das micrografias foi possível observar que, ocorreram mudanças na estrutura dos grânulos de amido. Os grânulos de amido obtidos da farinha de pinhão cru apresentaram formato predominantemente oval com extremidades côncavas, superfícies lisas e com diâmetro médio de 15,42 μm . Outros autores observaram morfologias semelhantes para do amido de pinhão cru (Thys *et al.*, 2008; Capella, Penteado e Balbi, 2009; Daudt *et al.*, 2014; Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017b).

Observou-se predominantemente partículas com largura média de 131,25 μm , formatos poligonais ou poliédricos, extremidades pontiagudas e superfícies facetadas. O amido obtido da farinha de pinhão cozido apresentou uma matriz por conta da reorganização molecular, onde dentro possui uma estrutura semi cristalina e se rompem em faces.

Esta estrutura morfológica do amido da farinha de pinhão cozido é característica de materiais mais cristalinos, e indicam que houve a formação durante o resfriamento, após a gelatinização, em um processo chamado retrogradação, onde as cadeias de amilose e amilopectina tendem a se reorganizar, com formato distinto do encontrado antes do processo de cozimento, formando essas estruturas facetadas. Na Fig.1 D é possível ver ampliado a matriz com a estrutura semi cristalina com diversas faces e alguns grânulos que permaneceram com formato intacto após o processo de cozimento dos pinhões.

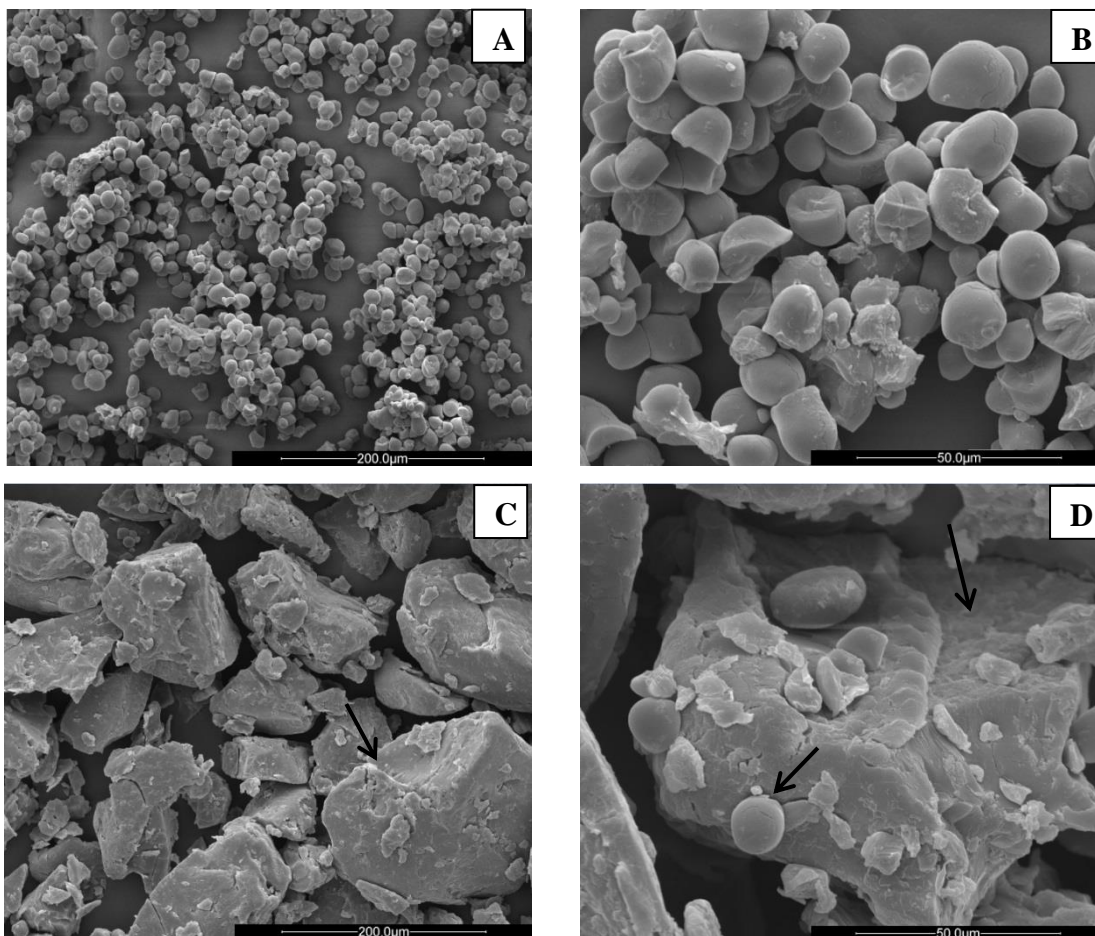


Fig.1. Imagens da microscopia eletrônica de varredura: (A-B) amido de pinhão cru; (C-D) amido de pinhão cozido. (A-C) ampliação em 500x e (B-D) ampliação em 2000x.

3.4 Propriedade térmica (DSC)

O DSC foi utilizado para estudar o comportamento térmico da gelatinização do amido e os resultados estão apresentados na Tabela 4. O amido de pinhão cru apresentou resultados semelhantes ao relatado por Daudt *et al.* (2014) para amido de pinhão. Os resultados para o amido de pinhão cozido foram estatisticamente semelhantes ao do amido de pinhão cru. No entanto, a avaliação das propriedades térmicas do amido de pinhão cozido foi difícil de ser realizada. Como o amido já foi gelatinizado no processo de cozimento do pinhão e após o resfriamento, devido a estruturas cristalinas que rompem-se nas faces observadas nas micrografias (Fig. 1 C-D), indicam que houve o processo de retrogradação, por conta dessas estruturas facetadas. Os picos endotérmicos observados nas repetições das análises foram bastante irregulares e em alguns casos sequer foi possível observar pico. Apesar de ter sido observado a presença de alguns grânulos intactos (Fig. 1), é possível que a quantidade destas estruturas intactas fosse muito pequena para que as variações de calor durante a gelatinização

pudessem ser detectadas adequadamente pelo equipamento. Ou ainda, estes grânulos, apesar de terem mantido seus formatos, tivessem sua organização molecular semicristalina danificada durante o cozimento dos pinhões. Veronese *et al.* (2018), estudando amidos extrusados, também não puderam avaliar as propriedades térmicas destes amidos por eles terem sido pré-gelatinizados no processamento.

Tabela 4

Propriedade térmica de amido de pinhão.

Amostras	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH (J/g)
Cru*	48,02 ^b	56,75 ^a	63,71 ^a	8,34 ^a
Cozido**	60,70 ^a	64,59 ^a	67,06 ^a	5,04 ^a

Resultados das médias ± desvio padrão. Médias seguidas de diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (p<0,05). T_o = temperatura inicial, T_p = temperatura de pico, T_f = temperatura final, ΔH = variação entalpia

*farinha de pinhão cru **farinha de pinhão cozido

3.5 Poder de inchamento e solubilidade

Os resultados de poder de inchamento e solubilidade das farinhas de pinhão cru e cozido estão apresentados na Fig. 2. É possível observar um aumento progressivo do poder de inchamento da farinha de pinhão cru até 80 °C. Esse fato ocorre devido à gelatinização dos grânulos de amidos nativos quando aquecidos em água. Durante a gelatinização ocorre a ruptura da ordem molecular dentro do grânulo, que ocasiona o inchaço devido à absorção de água, e chega em um estado que o grânulo não consegue absorver mais água do meio (Bello-Pérez *et al.*, 2006). O poder de inchamento a 90 °C não foi diferente daquele observado a 80 °C, mostrando que este amido foi resistente à ruptura dos grânulos em temperatura elevada. O poder de inchamento teve uma subida linear similar ao dos autores Zortéa-Guidolin *et al.* (2017b) e Bello-Pérez *et al.* (2006).

O poder de inchamento da farinha de pinhão cozido apresentou um comportamento diferente daquele da farinha de pinhão cru. Devido ao pré-cozimento do pinhão resultando em uma farinha pré-gelatinizada, observou-se um poder de inchamento a 60 °C maior do que aquele observado para a farinha de pinhão cru. Amidos pré-gelatinizados conseguem absorver água a frio, resultando em um aumento de viscosidade. No entanto, o maior poder de inchamento da farinha de pinhão cozido foi observado a 70 °C e nas temperaturas de 80 e 90

°C houve ligeira diminuição resultando em um poder de inchamento menor do que aquele observado para a farinha de pinhão cru. É possível que a estrutura mais cristalina observada para este amido (Fig. 1), que ocorreu provavelmente devido ao processo de retrogradação após resfriamento dos pinhões cozidos, tenham dificultado a absorção de água restringindo o seu inchamento.

A solubilidade da farinha de pinhão cru a 60 °C e 70 °C não apresentou diferença significativa ($p>0,05$). Nas temperaturas de 80 °C e 90 °C, observou-se aumento significativo da solubilidade ($p<0,05$). Os autores Pinto *et al.* (2012) e Zortéa-Guidolin *et al.* (2017b) explicam que à medida que os grânulos vão inchando, ocorre à lixiviação de compostos solúveis, principalmente a amilose, resultando em maiores vários valores de solubilidade. Estes resultados mostram que, apesar da baixa temperatura inicial de gelatinização de 48 °C (Tabela 4), os grânulos de amido presentes na farinha de pinhão cru mantêm sua estrutura granular preservada até 70 °C. A partir de 80 °C a estrutura granular é rompida, permitindo a lixiviação da amilose para o meio aquoso.

A solubilidade da farinha de pinhão cozido foi menor do que a da farinha de pinhão cru a 60 °C. É possível que as moléculas de amilose tenham sido lixiviadas durante o cozimento do pinhão para o preparo da farinha e, mesmo com a característica de inchamento em água a baixas temperaturas de amidos pré-gelatinizados, poucas moléculas foram lixiviadas. Com o aumento da temperatura foram observadas solubilidades comparáveis às da farinha de pinhão cru. É possível que moléculas de baixo peso molecular envolvidas na reorganização estrutural do processo de retrogradação tenham sido liberadas para o meio aquoso devido ao aumento da temperatura que aumenta a energia do sistema permitindo o rompimento de ligações de hidrogênio entre as moléculas.

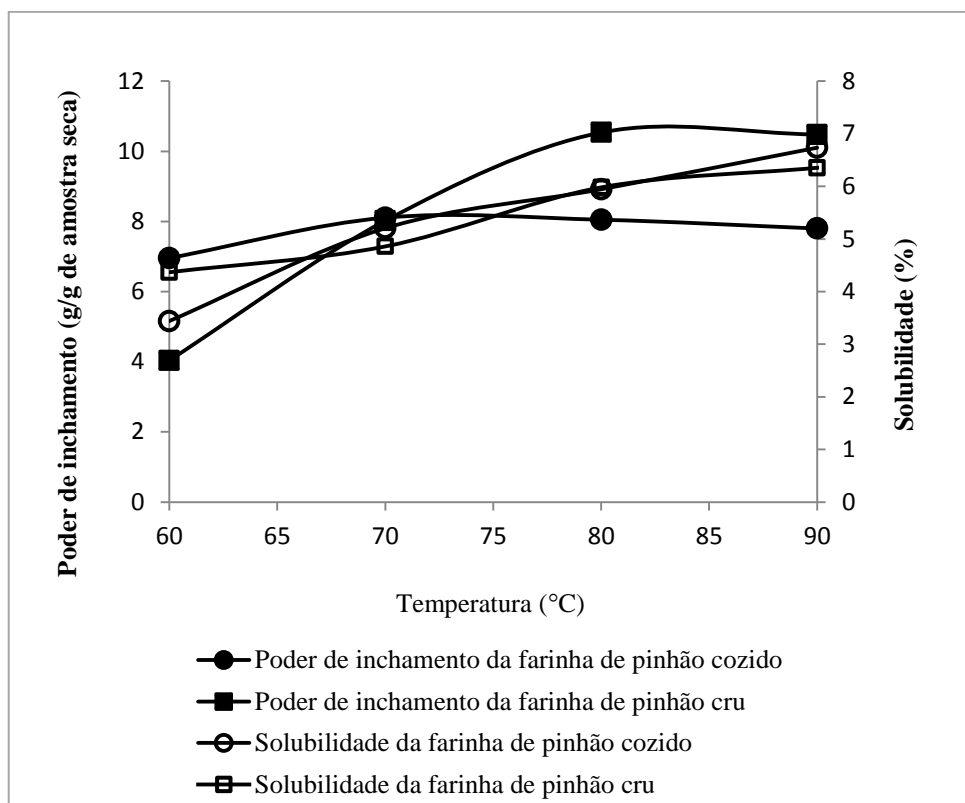


Fig.2. Poder de inchamento e solubilidade das farinhas de pinhão cru e cozido em diferentes temperaturas.

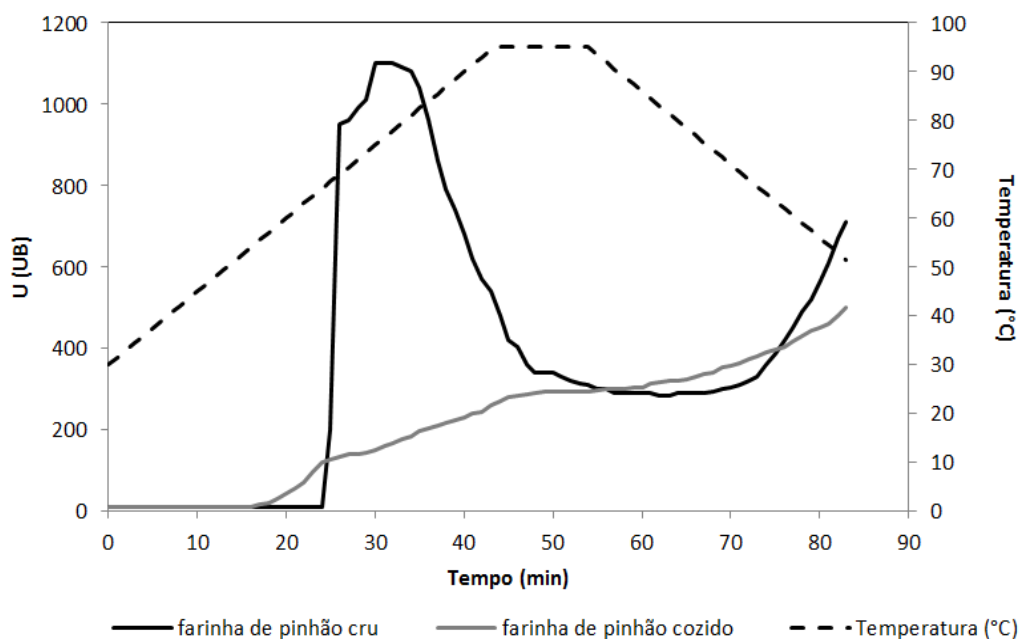
3.6 Propriedade de pasta

As propriedades de pasta das farinhas de pinhão cru e cozido estão apresentadas na Fig. 3. Observou-se, para a farinha de pinhão cru, um grande aumento na viscosidade a partir de 66 °C, atingindo o pico de viscosidade a 78 °C. Estes resultados estão de acordo com o observado para poder de inchamento (Fig. 2), onde o maior valor foi observado a 80 °C. No perfil de viscosidade, observou-se também quebra acentuada da viscosidade, evidenciando a fragilidade dos grânulos de amido presentes na farinha de pinhão cru frente à agitação mecânica. Com o resfriamento, observou-se aumento da viscosidade devido à reorganização estrutural das moléculas de amilose e amilopectina resultando em alta viscosidade de setback, que está relacionada à sua alta tendência à retrogradação. Perfil de viscosidade semelhante foi observado por Ribeiro *et al.* (2014) e Zortéa-Guidolin *et al.* (2017b).

O perfil de viscosidade da farinha de pinhão cozido foi bastante diferente daquele da farinha de pinhão cru e característico de amido pré-gelatinizado. A farinha de pinhão cozido apresentou temperatura de pasta menor, devido ao cozimento prévio, que permite aumento de viscosidade mesmo a baixas temperaturas. O pico de viscosidade foi menor, provavelmente

devido à ocorrência de estruturas com características cristalinas, observadas na Fig. 1. No processo de retrogradação do amido, a interação entre moléculas de alto peso molecular do amido pode ser irreversível, e mesmo com aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio entre estas moléculas não são rompidas (Adedokum e Itiola, 2010).

Assim, o aumento de viscosidade devido à absorção de água é limitado. A elevação da viscosidade que ocorreu com o resfriamento da pasta sugere que as moléculas de amido apresentam uma forte tendência a se reorganizarem. Ainda, a farinha de pinhão cozido não apresentou viscosidade de quebra, o que indica que esta farinha possui alta estabilidade contra o aquecimento e agitação (Cancian *et al.*, 2018).



Amostra	Temperatura de pasta (°C) ¹	Viscosidade (BU)			
		Pico (BU) ³	Quebra (BU) ⁴	Final (BU) ⁵	Setback (BU) ⁶
Cru*	66	1100	815	710	425
Cozido**	54	285	0	500	200

*farinha de pinhão cru **farinha de pinhão cozido

Fig.3. Propriedade de pasta da farinha de pinhão cru e cozido.

4. Conclusão

As farinhas de pinhão cozido e cru apresentaram distintos resultados quanto a composição química, apresentando melhores resultado para a farinha de pinhão cozido em relação à

atividade antioxidante e compostos fenólicos, o que pode ser interessante para a aplicação em produtos cárneos, pois pode ajudar a prevenir a oxidação lipídica, além de poder trazer benefícios à saúde do consumidor. A farinha de pinhão cozido apresentou comportamento de amidos pré-gelatinizados, possuindo boa estabilidade frente à agitação mecânica e aquecimento. Estas características podem ser interessantes para aplicações em alimentos que serão processados sob agitação e aquecimento, como molhos e sopas. Além disso, a absorção de água e inchamento da farinha foi limitada, devido à presença de amido retrogradado. Os resultados deste estudo abrem caminho para futuras aplicações das farinhas de pinhão, o que pode estimular a produção e ajudar na prevenção da extinção da *Araucaria angustifolia*.

Referências

- AACC. (1999). Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. (76-11.01).
- Acorsi, D. M. Bezerra, J. R. M. V., Barão, M. Z., & Rigo, M. (2009). Viabilidade do processamento de biscoitos com farinha de pinhão. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, 5, 207-212.
- Adedokun, M. O. & Itiola, O. A. (2010). Material properties and compaction characteristics of natural and prege forms of flours starches. *Carbohydrate Polymers*, 79, 818-824.
- AOAC (1995). *Official methods of analysis of the AOAC international*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists.
- Basso, F. M., Mangolim, C. S., Aguiar, M. F. A., Monteiro, A. R. G., Peralta, R. M., & Matioli, G. (2015). Potential use of cyclodextrin-glycosyltransferase enzyme in bread-making and the development of gluten-free breads with pinion and corn flours. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 1-7.
- Bello-Pérez, L. A., Garcia-Suárez, F. J., Méndez-Montealvo, G., Nascimento, J. R. O. do, Lajolo, F. M., & Cordenunsi, B. R. (2006). Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: A novel starch for application in food industry. *Starch* (58), 283-291.
- Benzie, I. F. F., & Strain J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70-76.

- Bicudo, S. C. W., Demiate, I. M., Bannach, G, Lacerda, L. G., Carvalho Filho, M. A. S., Ionashiro, M., & Schnitzler, E. (2009). Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert. O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). *Eclética Química*, 34, 7-12.
- Bligh, E. G. & Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal Biochemistry Physiology*, 37, 911-917.
- Brand-williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 28, 25-30.
- Branco, C. S., Rodrigues, T. S., Lima, É. D., Calloni, C., Scola, G., & Salvador, M. (2016). Chemical constituents and biological activities of *Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze: a review. *Journal of Organic & Inorganic Chemistry*, 2, 1-10.
- Cancian, M. A. de Q., Almeida, F. G. de, Terhaag, M. M., Oliveira, A. G. de, Rocha, T. de S., & Spinosa, W. A. (2018). *Curcuma longa* L. and *Piper nigrum*-based hydrolysate, with high dextrose content, shows antioxidant and antimicrobial properties. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 96, 386–394.
- Capella, A. C. de V, Penteado, P. T. P. da S, & Balbi, M. E. (2009). Semente de *Araucaria angustifolia*: Aspectos morfológicos e composição química da farinha. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, 27,135-142.
- Cordenunsi, B. R., Menezes, E. W., Genovese, M. I., Colli, C., Souza, A. G., & Lajolo, F. M. (2004). Chemical composition and glycemic index of brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 3412–3416.
- Cladera-Olivera, F., Pettermann, A. C., Noreña, C. P. Z., Wada, K., & Marczak, L. D. F. (2008). Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). *Internacional Journal of Foods Science and Technology*, 43, 900-907.
- Cladera-Olivera, F., Marczak, L. D. F., Noreña, C. P. Z., & Pettermann, A. C. (2011). Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *Journal of Food Process Engineering*, 34, 826-843.

- Cordoba, L. do P., Ribeiro, L. S., Rosa, L. S., Lacerda, L. G., & Schnitzler, E. (2016). Effect of enzymatic treatments on thermal, rheological and structural properties of pinhão starch. *Thermochimica Acta*, 642, 45-51.
- Daudt, R. M., Külkamp-Guerreiro, I. C., Cladera-Olivera, F., Thys, R. C. S., & Marczak, L. D. F. (2014). Determination of properties of pinhão starch: Analysis of its applicability as pharmaceutical excipient. *Rev. Industrial Crops and Products*, 52, 420– 429.
- Franco, C. M. L., Wong, K., Yoo, S., & Jane, J. (2002). Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. *Cereal Chemistry*, 79, 243-2482.
- Iso - International Organization for Standardization. (2000). Animal and vegetable fats and oils - Preparation of methyl esters of fatty acids. (Iso 5509).
- Koehnlein, E. A., Carvajal, A. E. S., Koehnlein, E. M., Coelho-Ferreira, J. da S., Inácio, F. D., Castoldi, R., Bracht, A., & Peralta, R. M. (2012). Antioxidant activities and phenolic compounds of raw and cooked Brazilian pinhão (*Araucaria angustifolia*) seeds. *African Journal of Food Science*, 6, 512-518.
- Kumazawa, S., Hamasaka, T., Nakayama T. (2004). Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chemistry*, 84, 329-339.
- Leite, D. MC., Jong, E. V. de, Noreña, C. PZ., & Brandelli, A. (2008). Nutricional evaluation of *Araucaria angustifolia* seed flour as a protein complement for growing rats. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 1166-1171.
- Mariotti, M., Caccialanza, G., Cappa, C., & Lucisano, M. (2018). Rheological behaviour of rice flour gels during formation: Influence of the amylose content and of the hydrothermal and mechanical history. *Food Hydrocolloids*, 84, 257-266.
- Pinto, V. Z., Vanier, N. L., Klein, B., Zavareze, E. da R., Elias, M. C., Gutkoski, L. C., Helbig, E., & Dias, A. R. G. (2012). Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch. *Starch*, 64, 855-863.
- Polet, J. P., Oliveira, V. R., Souza, C. G., Rios, A. O. (2015). Elaboração e análise química de pães de forma a partir de polpa de pinhão (*Araucaria angustifolia*). Apresentação de sessão de pôster no 5º simpósio de Segurança Alimentar, Alimentação e Saúde. Bento Gonçalves, RS, Brasil.

Rufino, M. do S. M., Alves, R. E., Brito, E. S. de, Morais, S. M. de, Sampaio, C. de G., Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. D. (2007a). Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{•+}. *Comunicado Técnico on line: Embrapa*.

Rufino, M. do S. M., Alves, R. E., Brito, E. S. de, Morais, S. M. de, Sampaio, C. de G., Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. D. (2007b). Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pela captura do radical livre DPPH. *Comunicado Técnico on line: Embrapa*.

Rufino, M. do S. M., Alves, R. E., Brito, E. S. de, Morais, S. M. de, Sampaio, C. de G., Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. D. (2007c). Metodologia Científica: Determinação da atividade total em frutas pelo método de redução do ferro FRAP. *Comunicado Técnico on line: Embrapa*.

Santos, A. J. dos, Corso, N. M., Martins, G., & Bittencourt, E. (2002). Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no estado do Paraná. *Floresta*, 32, 163-169.

Sant'Ana, V., Sfoglia, N. M., Mercali, G. D., Corrêa, A. P. F., & Brandelli, A. (2016). Effect of cooking on polyphenols and antioxidant activity of *Araucaria angustifolia* seed coat and evaluation of phytochemical and microbiological stability over storage. *Rev. International Journal of Food Science and Technology*, 51, 1932–1936.

Silva, Claudia M., Zanqui, A. B., Souza, A. H. P., Gohara, A. K., Gomes, S. T. M., Silva, E. A. da, Cardozo Filho, L., & Matsushita, M. (2016). Extraction of oil and bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze using subcritical n- propane and organic solvents. *Rev. The Journal of Supercritical Fluids*, 112, 14-21.

Silva, M. L. C., Costa, R. S., Santana, A. dos S., Koblitiz, M. G. B. (2010). Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Semina: Ciências Agrárias*, 31 (3), 669-682.

Schoch, T. J. (1964). Swelling power and solubility of granular starches. In: Whistler, R. L., *Methods in Carbohydrate Chemistry; Starch*. (p.106-109). New York: Academic Press.

Thys, R. C. S., Westfahl, H. Jr, Noreña, P. C. Z., Marczak, L. D. F., Silveira, N. P., & Cardoso, M. B. (2008). Effect of the alkaline treatment on the ultrastructure of C-type starch

granules. *Biomacromolecules*, 9, 1894-1901.

Veronese, A. F., Rocha, T. de S., Franco, C. M. L., Costa, M. S., & Grossmann, M. V. E. (2018). Starch-carboxymethyl cellulose (CMC) mixtures processed by extrusion. *Starch-Starke*, 70, 1-27.

Zortéa-Guidolin, M. E., Carvalho, C. W. P. de, Godoy, R. C. B. de, Demiate, I. M., & Scheer, A. de P. (2017a). Influence of extrusion cooking on in vitro digestibility, physical and sensory properties of brazilian pine seeds flour (*Araucaria Angustifolia*). *Journal of Food Science*, 82, 977-984.

Zortéa-Guidolin, M. E., Demiate, I. M., Godoy, R. C. B. de, Scheer, A. de P., Grewell, D., & Jane, J-L. (2017b). Structural and functional characterization of starches from Brazilian pine seeds (*Araucaria angustifolia*). *Food Hydrocolloids*, 63, 19-26.

6.2. ARTIGO CIENTÍFICO 2

Elaboração, caracterização e estabilidade de empanado de frango com inclusão de farinha de pinhão (*Araucaria angustifolia*) como substituto de gordura

Resumo: O objetivo deste trabalho foi desenvolver empanados de frangos com inclusão de farinha de pinhão em substituição a gordura e avaliar suas propriedades físicas, químicas e sensoriais. Foram desenvolvidas quatro formulações com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10)% de farinha de pinhão cozido, correspondente a substituição de 50, 75 e 100% da gordura, respectivamente. Os empanados de frango foram avaliados quanto a composição química, atividade de água, pH, cor, capacidade de retenção de água (CRA), perda de peso por cozimento (PPC), perfil de textura, oxidação lipídica e análise sensorial. A substituição de gordura por farinha de pinhão não interferiu ($p>0,05$) no teor de proteína, fibra alimentar total, fibra insolúvel, atividade de água, cor (L^* e b^*) e textura (dureza e coesividade). Os níveis de inclusão de farinha de pinhão promoveram um efeito linear decrescente no teor de lipídios. Os teores de cinza, umidade e fibra solúvel apresentaram regressão cúbica com adição de farinha de pinhão no produto. O valor de a^* apresentou regressão linear decrescente com a adição de farinha de pinhão. Os níveis de adição de farinha de pinhão promoveram um efeito quadrático na CRA e no PPC. A elasticidade e mastigabilidade apresentaram um efeito linear decrescente com a adição de farinha de pinhão. Em relação à oxidação lipídica, após os 70 dias de armazenamento foi observado que a adição da farinha de pinhão apresentou efeito linear, aumentando a estabilidade oxidativa do produto cárneo. Ainda, foi realizado teste de aceitação e intenção de compra das formulações com adição de 0 (controle) e 7,5% de farinha de pinhão, no teste de aceitação apenas o atributo sabor recebeu menor nota que a formulação controle, os demais atributos cor, textura e qualidade global apresentaram as mesmas notas. No teste de intenção de compra, não houve diferenças ($p>0,05$) entre as formulações FC e F7,5. Portanto, a inclusão de 7,5% de farinha de pinhão pode ser uma alternativa para a substituição da gordura em empanados de frango.

Palavras-chaves: lipídio, *nuggets*, pinhão, oxidação lipídica

Introdução

Os consumidores estão cada vez mais preocupados com a saúde e por isso procuram por uma

alimentação mais balanceada, com menor teor de gordura (Jalal *et al.*, 2013). Além disso, com a escassez de tempo, os alimentos devem ser de fácil e rápido preparo, baixo custo e saborosos (Teruel *et al.*, 2014). Os produtos cárneos reestruturados e empanados apresentam-se como alternativa para o preparo rápido e fácil, no entanto, possuem em torno de 20 a 30% de gordura (Candogan e Kolsarici, 2002). Estudos apontam que o consumo de gordura aumenta os riscos de várias doenças crônicas como obesidade, doenças cardiovasculares, hipertensão e alguns tipos de cânceres (Arihara, 2006; Jalal *et al.*, 2013; Mallika, Prabhakar e Reddy, 2009; Weiss *et al.*, 2010).

Assim, os produtos cárneos estão sendo reformulados e novas estratégias tecnológicas estão sendo desenvolvidas para baixar ou reduzir a gordura, mantendo as propriedades funcionais e sensoriais (Candogan e Kolsarici, 2002, Jalal *et al.*, 2013). A substituição da gordura, também aumenta a estabilidade oxidativa lipídica dos produtos cárneos, e consequentemente, influencia nos atributos de qualidade do produto (Teruel *et al.*, 2014).

Os substitutos de gordura normalmente são à base de carboidratos, como amidos, gomas, fibras, maltodextrinas e polidextrose (Peng e Yao, 2017). Há estudos em produtos cárneos com substituição de gordura por adição de farinha de chia (Barros *et al.*, 2017), farinha de banana verde (Alves *et al.*, 2016) e fibra de caju (Guedes-Oliveira *et al.*, 2016), mas não há ainda relatos da adição de farinha de pinhão como substituinte da gordura.

A semente de pinhão (*Araucaria angustifolia*) é encontrada no Brasil, Paraguai e Argentina (San'Anna *et al.*, 2016). O pinhão é uma boa fonte de carboidratos, especialmente o amido (70%), possui fibra alimentar (10%), baixas quantidades de proteínas (6%) e lipídios (2,5%) (Cordenunsi *et al.*, 2004). Além disso, o pinhão possui compostos fenólicos com propriedades antioxidantes que com cozimento são ressaltadas mediante a migração destes compostos presentes na casca (Koehnlein *et al.*, 2012).

A produção e utilização da farinha de pinhão como ingrediente visa também promover incentivos em toda cadeia produtiva do pinhão, desde o seu plantio até a preservação, tendo em vista o risco de extinção no Brasil. O objetivo deste trabalho foi desenvolver empanados de frangos com adição da farinha de pinhão cozido pré-gelatinizado em substituição parcial e total da pele de frango e avaliar suas propriedades químicas, físicas, sensoriais e a estabilidade oxidativa.

Material e métodos

Matéria-prima

A carne mecanicamente separada (CMS) e a pele de frango foram doadas por um frigorífico do Paraná. A carne de peito de frango e todos os demais ingredientes foram adquiridos no comércio de Londrina-PR. As farinhas de cobertura (*predust*, *batter* e *breadding*) do empanado de frango foram doadas por uma empresa de Arroio do Meio-RS. As sementes de pinhão foram obtidas no município de Farroupilha-RS da safra do ano de 2018.

Preparo da farinha de pinhão

As sementes de pinhão foram higienizadas e cozidas conforme descrito por Koehnlein *et al.* (2012), cerca de 500 gramas de pinhão em 1 L de água foram cozidos em panela de pressão por 30 minutos. Posteriormente, as sementes foram descascadas manualmente e moídas em processador de alimentos (Sire) e em seguida secas em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE-394/2) a 40 °C até peso constante (aproximadamente 24 horas). Após a secagem, foram trituradas novamente em moinho de bancada (IKA®, A11basic) até obtenção de uma farinha integral com granulometria de 28 *mesh*. A farinha foi armazenada em embalagem plástica a 4 °C até utilização.

Elaboração do empanado de frango

Foram elaboradas quatro formulações diferentes de empanados de frango com adição de 0 (controle), 5, 7,5 e 10% de farinha de pinhão correspondente a substituição de 50, 75 e 100% da gordura (Tabela 1).

Tabela 1 Formulação do empanado de frango com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10) % de farinha de pinhão cozido

Ingredientes (%)	Formulações			
	FC	F5	F7,5	F10
Filé de frango	60,00	60,00	60,00	60,00
CMS	19,00	19,00	19,00	19,00
Pele de frango	10,00	5,00	2,50	0,00
Farinha de pinhão	0,00	5,00	7,50	10,00
Água gelada	8,00	8,00	8,00	8,00
Cloreto de sódio	1,15	1,15	1,15	1,15
Pimenta branca em pó	0,05	0,05	0,05	0,05
Alho em pó	0,10	0,10	0,10	0,10
Cebola em pó	0,10	0,10	0,10	0,10
Tripolifosfato de sódio	0,35	0,35	0,35	0,35
Açúcar	0,20	0,20	0,20	0,20
Leite em pó	1,00	1,00	1,00	1,00
Glutamato de sódio	0,05	0,05	0,05	0,05
Total	100%	100%	100%	100%

Para elaboração dos empanados, os peitos de frango e a pele de frango foram previamente descongelados e moídos em *cutter* (Sire). Foram homogeneizados no *cutter* a carne de frango, a água gelada e CMS por 30 segundos. Em seguida, foi adicionado o sal e a pele de frango e homogeneizados por 30 segundos. Na sequência, foi adicionada a farinha de pinhão cozido e os demais ingredientes: pimenta branca em pó, alho em pó, cebola em pó, leite em pó, açúcar e glutamato de sódio, e por último o tripolifosfato de sódio, com constante homogeneização por 60 segundos.

Posteriormente, a massa foi colocada em uma superfície lisa com espessura de 1,5 a 2 cm e colocada a -18 °C para congelamento. A seguir, foi realizada a moldagem dos empanados com um molde metálico no formato de hexágono e novamente congelado. Após congelamento, a massa cárnea foi revestida com as coberturas de *predust*, *batter* e a *breeding* e realizada uma pré-fritura em óleo vegetal de soja a 180 °C por 30 segundos. Os empanados de frango foram armazenados em embalagens plásticas a -18 °C até realização das análises.

Composição química aproximada

A composição química foi realizada conforme metodologias descritas na A.O.A.C (1995). A umidade foi determinada por secagem a 105 °C até peso constante; cinzas por incineração em mufla a 550 °C; os lipídios foram extraídos em Soxhlet com éter de petróleo após hidrólise ácida. O conteúdo de nitrogênio foi determinado pelo método de Microkjeldahl utilizando o fator de conversão em proteína de 6,25. A determinação de fibras total, solúvel e insolúvel foi realizada pelo método enzimático-gravimétrico. O teor de carboidrato foi calculado por diferença dos demais constituintes umidade, cinza, proteína e lipídio.

Medida de cor

A determinação da cor dos empanados de frango foi realizada com o colorímetro portátil Konica Minolta (Modelo CR-400, Japan) com iluminante D65, na parte interna do produto, em 4 pontos diferentes, após 1 e 70 dias de armazenamento. Os resultados foram expressos no sistema da CIELAB empregando os parâmetros L* (luminosidade), a* (vermelho-verde) e b* (amarelo-azul).

Atividade de água e pH

A atividade de água foi analisada utilizando o equipamento AquaLab (Decagon 4TE Water Activity Meter, USA), as medidas foram realizadas em duplicatas nos tempos de 1 e 70 dias de armazenamento.

O pH foi medido com auxílio de potenciômetro portátil Testo (Modelo 205 AG Germany), as medidas foram realizadas em triplicatas nos tempos de 1 e 70 dias de armazenamento.

Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água (CRA) foi determinada de acordo com a metodologia de Troy, Desmond e Buckley (1999) durante 14 dia de armazenamento. Foram pesados 10 gramas de empanado aquecido em banho-maria (Marconi, MA 127/BO) a 90 °C por 10 minutos e resfriados a temperatura ambiente. Em seguida, foi centrifugado (Eppendorf, 5810 R, Germany) por 10 minutos a 8200 rpm a 4 °C e os resultados foram expressos em

porcentagem de água retida.

Análise de perda de peso por cozimento

A perda de peso por cozimento (PPC) foi realizada conforme Santhi e Kalaikannan (2014) no 14 dia de armazenamento. Os empanados de frango foram pesados antes e após serem assados em forno tradicional a 220 °C até atingirem a temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado. Os resultados foram expressos em porcentagem de água perdida.

Análise do perfil de textura

O perfil de textura foi realizado no texturômetro universal (Stable Micro Systems TA.XT plus, U.K.) utilizando um probe metálico de compressão (P25) no 14 dia de armazenamento. Os parâmetros utilizados para analisar as propriedades mecânicas dos empanados foram definidos por Santhi e Kalaikannan (2014): dureza, elasticidade, coesividade e mastigabilidade. As amostras foram assadas em forno tradicional a 220 °C até atingirem a temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado, e cortadas em cubo de 1 cm³ após esfriarem. Cada amostra foi comprimida duas vezes a 50% da altura original, a velocidade de pré-teste foi de 2 mm.s⁻¹, velocidade do teste de 4 mm.s⁻¹ e velocidade de pós-teste 10 mm.s⁻¹.

Oxidação lipídica

A oxidação lipídica foi realizada durante 1, 14, 28, 42 e 70 dias de armazenamento a -18°C pelo método de substâncias reativas ao TBA – ácido tiobarbitúrico (TBARS) conforme descrito por Tarladgis, Pearson e Dugan (1964) com modificações. Neste procedimento, 5 g de amostra foram pesadas e adicionadas de 25 mL de solução de ácido tricloroacético (TCA) 7,5%. Em seguida, foram homogeneizadas em turrax (Tecnal, TE-102) por 1 minuto e posteriormente centrifugadas por 10 minutos a 6000 rpm a 20 °C (Eppendorf, 5810 R, Germany) e filtrado em papel filtro. Uma alíquota de 5 mL do filtrado foi adicionado com 5 mL de ácido tiobarbitúrico (TBA) 0,02mol.L⁻¹, e colocados em banho-maria fervente por 35 minutos, resfriados e a leitura foi realizada em espectrofotômetro (Libra S22, Biochrom, Inglaterra) a 532 nm. Foi preparada uma curva padrão com 1,1,3,3-tetraetoxipropano em ácido sulfúrico 1% em concentração de 400 mmol.L⁻¹M até 3600 mmol.L⁻¹. Os resultados

foram expressos em mg de TBARS.kg⁻¹ de amostra.

Análise sensorial

As formulações FC (controle) e F7,5 foram avaliadas pelo teste de aceitação e intenção de compra. O projeto foi avaliado e aprovado pelo Comitê de Ética envolvendo seres humanos da UEL (CAAE nº 00612818.1.0000.5231).

Para o teste de aceitação foi utilizada escala hedônica estruturada de 9 pontos (1 = desgostei muitíssimo; 9 = gostei muitíssimo) e foram avaliados os atributos de cor, sabor, textura e qualidade global. Para o teste de intenção de compra foi utilizada escala estruturada de 5 pontos (1= certamente não compraria; 5= certamente compraria). Os testes foram realizados com 100 participantes cada, sendo de ambos os gêneros e maiores de 18 anos.

Para realização dos testes sensoriais, os empanados de frango foram previamente submetidos à análise microbiológica de acordo com a Resolução RDC nº 12 de 2001 (Brasil, 2001a), respeitando o limite de 5×10^3 UFC/g para coliformes a 45 °C e estafilococos coagulase positiva, 3×10^3 UFC/g para clostrídio sulfito redutor a 46 °C e ausência de *Salmonella sp* em 25 g.

Os empanados de frango foram assados em forno tradicional a 220 °C até que atingirem temperatura interna de 72 °C, aproximadamente 15 minutos de cada lado. Cada participante recebeu duas amostras de empanados de frango devidamente codificados com 3 dígitos aleatórios em pratos brancos descartáveis e foi orientado a realizar o teste da esquerda para a direita e beber água mineral entre uma amostra e outra.

Análise estatística

Os resultados obtidos foram avaliados pelo programa RStudio versão 3.5.1 (Boston, MA, 2018). Os resultados das análises físicas e químicas das quatro formulações de empanado de frango foram submetidos à análise de regressão polinomial, para a análise sensorial foi utilizado o teste t de Student a 5% de probabilidade.

Resultados e discussão

Composição química

A adição de farinha de pinhão cozido como substituta de gordura não interferiu nos teores de proteínas e carboidratos (Tabela 2). Os teores médios de proteína e de carboidratos total foram de 13,65% e 20,03%, respectivamente. Estes resultados indicam que os empanados de frango de todas as formulações estão de acordo com a Instrução Normativa nº 6 de 2001 (Brasil, 2001b) que determina o teor mínimo de proteína de 10% e máximo de carboidrato total de 30%. O teor de fibra alimentar total nos empanados de frango não foi influenciado ($p>0,05$) pela adição de diferentes concentrações de farinha de pinhão, apresentando valor médio de 4,44%, isto ocorreu devido à farinha de pinhão possuir apenas 6,0% de fibra alimentar em base seca (Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017). Enquanto que, a adição de outras farinhas com teores maiores de fibras, como a de chia, que possui 36,21% de fibras em base seca promove aumento no teor de fibras do produto cárneo (Barros *et al.*, 2017). A adição de farinha de pinhão também não interferiu no conteúdo de fibras insolúveis, no entanto, a fibra solúvel apresentou um efeito cúbico, mostrando que a adição de 8,58% de farinha de pinhão apresentou maior quantidade de fibra solúvel.

A adição de farinha de pinhão cozido nos empanados de frango promoveu alteração no teor de umidade (Tabela 2), observou-se uma regressão cúbica, onde na concentração de 8,87% de farinha de pinhão obteve-se o menor valor de umidade (50,94%) e na concentração de 2,53% de farinha de pinhão obteve-se o maior teor de umidade (60,48%). Isto provavelmente ocorreu devido à baixa umidade da farinha de pinhão, aproximadamente 13,41% (Zortéa-Guidolin *et al.*, 2017) e à alta umidade da pele de frango de aproximadamente 49,28% (Barros *et al.*, 2017). Barros *et al.* (2017) desenvolveram empanados de frango enriquecidos com fibra e ômega-3 substituindo a pele de frango por farinha de chia e também observaram diminuição no teor de umidade dos tratamentos com adição de 15 e 20%.

A adição de farinha de pinhão cozido nos empanados apresentou um efeito cúbico crescente no teor de cinzas (Tabela 2), isto se deve a maior incorporação da farinha de pinhão que possui maior teor de minerais que a pele de frango. Kumar *et al.* (2011) também encontraram maiores teores de cinzas nos empanados adicionados de farinha de banana verde e casca de soja quando comparado com o controle.

A adição de farinha de pinhão cozido promoveu um efeito linear decrescente no teor de lipídio, como esperado, uma vez que a pele de frango foi substituída. O empanado com adição de 5% de farinha de pinhão apresentou uma redução de 19,74% de lipídios em relação ao controle (FC), a formulação com adição de 7,5% apresentou uma redução de 29,72%, enquanto que o empanado com substituição total da gordura (F10) apresentou uma redução de 34,91%. As formulações F7,5 e F10 podem ser considerados empanados de frango com teor

reduzido de gorduras ou *light*, pois possuem redução de pelo menos 25% no conteúdo de gorduras conforme regulamenta a Portaria nº 27, de 13/01/1998 (Brasil, 1998) e a RDC nº 54, de 12/11/2012 (Brasil, 2012). Santhi e Kalaikannan (2014) avaliaram a adição de farinha de aveia (0, 10 e 20%) em empanados de frango com baixa gordura e também obtiveram uma diminuição significativa de lipídios nos produtos.

Tabela 2 Composição química aproximada dos empanados de frango elaborados com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10) % de farinha de pinhão cozido

Componentes (%)	Formulações				C.V. (%)	p-valor	Efeito da regressão
	FC	F5	F7,5	F10			
Umidade	54,71	57,26	52,09	51,98	1,19	0,000022	cúbica*
Cinza	1,99	1,98	2,27	2,22	2,86	0,00125	cúbica**
Proteína	14,03	13,60	13,20	13,78	8,9	0,85837	n.s.
Lipídio	12,92	10,37	9,08	8,41	17,03	0,000025	linear***
Carboidrato	16,35	16,79	23,36	23,61	-	-	n.s.
Fibra total	4,08	4,08	4,98	4,62	17,58	0,32054	n.s.
Fibra insolúvel	3,56	3,61	4,11	3,82	21,32	0,76505	n.s.
Fibra solúvel	0,51	0,47	0,87	0,80	23,43	0,006361	cúbica****

* Equação da regressão: umidade = $54,7090 + 5,0404*x^1 - 1,2805*x^2 + 0,0749*x^3$ $R^2 = 0,95$

** Equação da regressão: cinza = $1,9871 - 0,2454*x^1 + 0,0707*x^2 - 0,0044*x^3$ $R^2 = 0,88$

*** Equação da regressão: lipídio = $12,7867 - 0,4657*x^1$ $R^2 = 0,50$

**** Equação da regressão: fibra solúvel = $0,5151 - 0,3534*x^1 + 0,0994*x^2 - 0,0061*x^3$ $R^2 = 0,63$

n.s. = não significativo

Medida de cor

Os parâmetros de cor L^* e b^* dos empanados de frango não sofreram influência da adição de farinha de pinhão cozido nos diferentes tempos de armazenamento (Tabela 3). Por outro lado, o parâmetro a^* foi influenciado pela adição de farinha de pinhão, no 1º dia de armazenamento por um efeito linear e no 70º dia por um efeito cúbico. No primeiro dia, a intensidade de cor vermelha dos empanados diminuiu com aumento da quantidade de farinha de pinhão. No 70º dia de armazenamento, o maior valor de a^* pode ser obtido com a concentração de 2,12% de farinha de pinhão. A farinha de pinhão cozido apresenta coloração de $L^* = 80,24$, $a^* = 4,40$ e $b^* = 13,87$, o que contribuiu para perda da coloração vermelha (a^*) do empanado de frango.

Atividade de água e pH

A atividade de água dos empanados de frango não foi influenciada pela adição de farinha de pinhão em ambos os tempos de armazenamento (Tabela 3), embora tenham ocorrido alterações no teor de umidade (Tabela 2) e na CRA e PPC (Tabela 4).

A adição de farinha de pinhão cozido não promoveu alteração no valor de pH dos empanados de frango no 1º dia de armazenamento. Após 70 dias de armazenamento, observou-se um efeito cúbico, no qual o menor valor de pH ocorreu para maior formulação F10, o que pode ser associado com a oxidação lipídica. Guedes-Oliveira *et al.*, (2016) também indicaram uma diminuição dos valores de pH em empadas de frango com substituição de gordura por fibra de caju (60, 70, 80 e 90%) comparando com o controle. Por outro lado, Tamsen *et al.*, (2018) descrevem aumentou nos valores de pH com a incorporação de 100% da farinha de amaranto.

Tabela 3 Parâmetros de cor, atividade de água e pH dos empanados de frango elaborados com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10) % de farinha de pinhão cozido durante armazenamento a -18°C

Parâmetros	Tempo (dias)	Formulações				C.V. (%)	p-valor	Efeito da regressão
		FC	F5	F7,5	F10			
L*	1	55,01	54,84	55,38	54,81	3,1	0,97399	n.s.
	70	54,96	54,10	53,41	53,92	1,6	0,24992	n.s.
a*	1	11,47	10,56	9,15	9,53	6,54	0,00251	linear*
	70	9,07	8,96	6,58	7,32	9,46	0,00872	cúbica**
b*	1	10,76	11,70	11,86	11,37	4,96	0,1635	n.s.
	70	11,88	12,52	11,84	11,95	7,11	0,74694	n.s.
Aa	1	0,9713	0,9718	0,9684	0,9806	0,82	0,525	n.s.
	70	0,9823	0,9768	0,9746	0,9728	0,37	0,18533	n.s.
pH	1	6,08	6,13	6,09	6,07	1,34	0,91698	n.s.
	70	6,15	6,16	6,20	6,08	0,32	0,000437	cúbica***

* Equação da regressão: $a^* = 11,4408 - 0,2245 * x^1$ $R^2 = 0,62$

** Equação da regressão: $a^* = 9,0675 + 2,0044 * x^1 - 0,5923 * x^2 + 0,0374 * x^3$ $R^2 = 0,75$

*** Equação da regressão: $pH = 6,1450 - 0,0568 * x^1 + 0,0190 * x^2 - 0,0014 * x^3$ $R^2 = 0,88$

n.s. = não significativo

Capacidade de retenção de água e perda de peso por cozimento

A capacidade de retenção de água (CRA) foi influenciada pela adição de farinha de pinhão por um modelo de segunda ordem (Tabela 4). O teor mais alto de água retido no produto cárneo, dentro da faixa estudada corresponde à concentração de 8,31% de farinha de pinhão cozido que é praticamente a mesma concentração na qual o teor de umidade observado foi mínimo, demonstrando que nesta concentração provavelmente o rendimento do produto será melhor.

A perda de peso por cozimento (PPC) também foi influenciada pela adição de farinha de pinhão cozido por um modelo de segunda ordem (Tabela 4), através da equação foi possível calcular que na concentração de 6,44% de farinha de pinhão ocorre a menor perda de água no cozimento. O aumento do CRA e diminuição de PPC com adição de farinha de pinhão é devido ao amido que atua como geleificante e age ligando a água durante o cozimento, melhorando a vida útil, bem como a textura do produto (Petracci & Bianchi, 2012). Observa-se que este aumento não foi linear, indicando que o amido pode auxiliar na ligação de moléculas de água até um determinado ponto. A inclusão da farinha de pinhão no empanado de frango não altera o rendimento do produto cárneo e pode ser um substituto de gordura viável industrialmente.

Análise de perfil de textura

A dureza e a coesividade dos empanados de frango não foi influenciada pela adição de farinha de pinhão cozido. Esperava-se que a substituição de gordura ocasionasse um aumento de dureza, o que não foi observado, provavelmente devido à geleificação do amido com aumento na CRA e diminuição de PCC (Tabela 4).

A adição de farinha de pinhão cozido promoveu uma diminuição linear nos parâmetros de elasticidade e mastigabilidade (Tabela 4), nesse sentido, quando houve a substituição da pele de frango pela farinha de pinhão, tornou o produto cárneo mais quebradiço, se comparado ao controle (FC). Resultados similares, foram observados por Barros *et al.* (2017), que encontraram menores valores de coesividade, elasticidade e mastigabilidade com o aumento da farinha de chia nos empanados de frango.

Tabela 4 Perfil de textura capacidade de retenção de água (CRA) e perda de peso por cozimento (PPC) dos empanados de frango elaborados com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10) % de farinha de pinhão cozido

Parâmetros	Formulações				C.V. (%)	p-valor	Efeito da regressão
	FC	F5	F7,5	F10			
CRA	95,90	96,95	97,33	97,15	0,27	0,000165	quadrática*
PPC	12,66	7,49	8,42	8,92	19,38	0,000426	quadrática**
Dureza (N)	24,68	24,83	23,78	23,34	13,21	0,8297	n.s.
Elasticidade (mm)	1,31	1,01	0,98	0,95	13,13	0,00033	linear***
Coesividade	0,53	0,53	0,49	0,49	8,96	0,239	n.s.
Mastigabilidade (N.mm ⁻¹)	19,33	13,47	13,37	10,87	13,66	7,73 ⁻⁷	linear****

* Equação da regressão: CRA = 95,8898 + 0,3253*x¹ - 0,0196*x² R² = 0,86

** Equação da regressão: PPC = 12,5710 - 1,5158*x¹ + 0,1178*x² R² = 0,56

*** Equação da regressão: elasticidade = 1,2590 - 0,0353*x¹ R² = 0,47

**** Equação da regressão: mastigabilidade = 18,7615 - 0,8047*x¹ R² = 0,70

n.s. = não significativo

Oxidação lipídica

A adição de farinha de pinhão cozido não influenciou a oxidação lipídica nos tempos de 1, 14, 28 e 42 dias de armazenamento a -18°C (Tabela 5). Após 70 dias de armazenamento, observou-se um efeito linear decrescente da adição de farinha de pinhão na oxidação lipídica, sendo que a formulação F10 apresentou menor valor, mostrando-se mais estável.

À medida que se adicionou a farinha de pinhão no empanado de frango, as amostras apresentaram maior resistência à oxidação lipídica, obtendo-se valores menores de TBARS. Isso ocorreu devido ao menor teor de lipídio da formulação (Tabela 2), e conseqüentemente, como a farinha de pinhão apresenta compostos fenólicos (14,18 mg EAG g⁻¹ de farinha) e atividade antioxidante (5256,47 em EC₅₀ de DPPH e 121,60 µM de Trolox g⁻¹ de FRAP) (Vicenzi *et al.*, 2018) atuou como antioxidante, retardando a oxidação lipídica.

Kumar *et al.* (2011) avaliaram empanado de frango com adição da farinha de banana verde e farinha de casca de soja durante 45 dias e encontraram menores valores de oxidação lipídica nos tratamentos com inclusão das farinhas. Menores valores de oxidação lipídica no produto cárneo aumenta o tempo de armazenamento, confere maior estabilidade nutricional e sensorial (Hwang *et al.*, 2013).

Tabela 5 Valores de oxidação lipídica (mg de TBARS.kg⁻¹ de amostra) de empanados de frango elaborados com adição de 0 (FC), 5 (F5), 7,5 (F7,5) e 10 (F10) % de farinha de pinhão cozido durante armazenamento a -18 °C

Tempo (dias)	Formulações				C.V. (%)	p-valor	Efeito da regressão
	FC	F5	F7,5	F10			
1	0,062	0,046	0,052	0,057	13,30	0,11117	n.s.
14	0,236	0,201	0,218	0,227	15,67	0,66901	n.s.
28	0,211	0,218	0,210	0,235	12,49	0,69071	n.s.
42	0,415	0,372	0,351	0,371	8,53	0,18038	n.s.
70	0,479	0,436	0,391	0,367	4,53	0,000012	linear*

* Equação da regressão: oxidação lipídica = 0,48293 - 0,1149*x¹ R² = 0,87

n.s. = não significativo

Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada com a formulação F7,5, pois através das análises realizadas foi constatada que a adição entre 6 a 8% de farinha de pinhão cozido promoveu melhor rendimento, menor perda de água, sendo portanto a formulação de maior potencial para aplicação comercial, uma vez que a adição de maior teor de farinha (10%) apesar de ocasionar menor teor de lipídios promove perda da cor vermelha (valor de a*).

No teste de aceitação, não houve diferenças (p>0,05) entre atributos de cor, textura e qualidade global entre o empanado controle (FC) e o empanado elaborado com 7,5% de farinha de pinhão cozido (Tabela 6). No atributo sabor, a formulação controle recebeu maior pontuação que a formulação F7,5, indicando que o controle foi melhor aceito. No entanto, as duas formulações receberam média entre 7 e 8 sendo bem aceitas pelos provadores.

A intenção de compra dos empanados de frango não apresentou diferença entre as formulações (p>0,05). Ambas receberam nota média de 4, correspondendo a possivelmente compraria, numa escala que vai de 1 a 5, sendo 1= certamente não compraria a 5= certamente compraria. O consumidor aceitaria e provavelmente compraria esse produto, isso mostra que a substituição de 75% da gordura é possível utilizando como substituinte a farinha de pinhão cozido.

Barros *et al.*, (2017) relataram que a incorporação de farinha de chia até 10% foi bem aceito pelos consumidores, Kumar *et al.*, (2011) observaram nos primeiros tempos de

armazenamento (0 e 9 dias) do empanado de frango que não houve interferência da adição da farinha de banana verde e farinha de casca de soja na concentração de 4% comparado com o controle.

Tabela 6 Análise sensorial para os testes de aceitação e intenção de compra de empanados de frango elaborados com adição de 0 (FC) e 7,5 (F7,5)% de farinha de pinhão cozido

Parâmetros	Formulações	
	FC	F7,5
Cor	7,9 ± 1,14 ^a	7,6 ± 1,34 ^a
Sabor	7,9 ± 1,09 ^a	7,6 ± 1,06 ^b
Textura	7,5±1,46 ^a	7,2±1,48 ^a
Qualidade global	7,8±1,09 ^a	7,6±0,86 ^a
Intenção de compra	4,2±0,90 ^a	4,0±0,88 ^a

Resultados das médias ± desvio padrão (n =107). Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste t de Student a 5% de probabilidade (p<0,05).

Conclusão

A adição de 7,5% de farinha de pinhão cozido no empanado de frango em substituição a pele de frango permitiu a elaboração de um empanado caracterizado como *light*, com bom rendimento, maior teor de minerais e fibra solúvel, melhor estabilidade oxidativa durante armazenamento e com boa aceitabilidade e intenção de compra pelos consumidores.

Referências

Alves, L. A. A. dos S., Lorenzo, J. M., Gonçalves, C. A. A., Santos, B. A. dos, Heck, R. T., Cichoski, A. J. & Campagnol, P. C. B. (2016). Production of healthier bologna type sausages using pork skin and green banana flour as a fat replacers. *Meat Science*, 121, 73-78.

Arihara, K. (2006). Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Science*, 74, 219-229.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1995). *Official Methods of Analysis of the AOAC International*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists.

Barros, J. C., Munekata, P. E. S., Pires, M. A., Rodrigues, I., Andaloussi, O. S., Rodrigues, C. E. da C. & Trindade, M. A. (2017). Omega-3 and fibre-enriched chicken nuggets by replacement of chicken skin with chia (*Salvia hispanica* L.) flour. *LWT- Food Science and Technology*, **90**, 283-289.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2001a). *Resolução da Diretoria Colegiada, RDC n° 12, de 2 de janeiro de 2001*. Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2012). *Resolução da Diretoria Colegiada, RDC n° 54, de 12 de novembro de 2012*. Regulamento técnico sobre informação nutricional complementar.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (1998). *Portaria n° 27, de 13 de janeiro de 1998*. Regulamento técnico referente à informação nutricional complementar.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2001b). *Instrução Normativa n° 6 de 15 de fevereiro de 2001*. Aprovam os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Paleta Cozida, de Produtos Cárneos Salgados, de Empanados, de Presunto tipo Serrano e de Prato Elaborado Pronto ou Semipronto Contendo Produtos de Origem Animal, conforme consta dos Anexos desta Instrução Normativa.

Candogan, K. & Kolsarici, N. (2003). Storage stability of low-fat beef frankfurters formulated with carrageenan or carrageenan with pectin. *Meat Science*, **64**, 207-214.

Cordenunsi, B. R., Menezes, E. W., Genovese, M. I., Colli, C., Souza, A. G. & Lajolo, F. M. (2004). Chemical composition and glycemic index of brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **52**, 3412–3416.

Devatkal, S. K., Kadam, D. M., Naik, P. K. & Sahoo, J. (2011). Quality characteristics of gluten-free chicken nuggets extended with sorghum flour. *Journal of Food Quality*, **34**, 88-92.

Guedes-Oliveira, J. M., Salgado, R. L., Costa-Lima, B. R. C., Guedes-Oliveira, J. & Conte-

- Junior, C. A. (2016). Washed cashew apple fiber (*Anacardium occidentale* L.) as fat replacer in chicken patties. *LWT- Food Science and Technology*, **71**, 268-273.
- Hwang, K.-E., Choi, Y.-S., Choi, S.-M., Kim, H.-W., Choi, J.-H., Lee, M.-A. & Kim, C.-J. (2013). Antioxidant action of ganghwayakssuk (*Artemisia princeps* Pamp.) in combination with ascorbic acid to increase the shelf life in raw and deep fried chicken nuggets. *Meat Science*, **95**, 593-602.
- Jalal, H., Mir, S., Wani, S. A., Sofi, A. H., Pal, A. M. & Rather F. (2013). Development of low fat meat products. *International Journal of Food Nutrition and Safety*, **4**, 98-107.
- Koehnlein, E. A., Carvajal, A. E. S., Koehnlein, E. M., Coelho-Ferreira, J. da S., Inácio, F. D., Castoldi, R., Bracht, A. & Peralta, R. M. (2012). Antioxidant activities and phenolic compounds of raw and cooked Brazilian pinhão (*Araucaria angustifolia*) seeds. *African Journal of Food Science*, **6**, 512-518.
- Kumar, V., Biswas, A. K., Chatli, M. K. & Sahoo, J. (2011). Effect of banana and soybean hull flours on vacuum-packaged chicken nuggets during refrigeration storage. *International Journal of Food Science and Technology*, **46**, 122-129.
- Mallika, E. N., Prabhakar, K. & Reddy, P. M. (2009). Low fat meat products – an overview. *Veterinary World*, **2**, 364-366.
- Peng, X. & Yao, Y. (2017). Carbohydrates as fat replacers. *Annual Review of Food Science and Technology*, **8**, 331-351.
- Petracci, M. & Bianchi, M. (2012). Functional ingredients for poultry meat products. Pp. 1-14. World's Poultry Congress: Salvador, Bahia, Brazil.
- Sant'ana, V., Sfoglina, N. M., Mercali, G. D., Corrêa, A. P. F. & Brandelli, A. (2016). Effect of cooking on polyphenols and antioxidant activity of *Araucaria angustifolia* seed coat and evaluation of phytochemical and microbiological stability over storage. *International Journal of Food Science and Technology*, **51**, 1932–1936.

- Santhi, D. & Kalaikannan, A. (2014). The effect of the addition of oat flour in low-fat chicken nuggets. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, **4**, 1-4.
- Tamsen, M., Shekarchizadeh, H. & Soltanizadeh, N. (2018). Evaluation of wheat flour substitution with amaranth flour on chicken nugget properties. *LWT- Food Science and Technology*, **91**, 580-587.
- Tarladgis, B. G, Pearson, A. M. & Dugan, L. R. J. (1964). Chemistry of the 2-thiobarbituric test for determination of oxidative rancidity in foods. Formation of the tba-malonaldehyde complex without acid-heat treatment. *Journal Food Science Agriculture*, **15**, 602-607.
- Teruel, M. R., Garrido, M. D., Espinosa, M. C. & Linares, M. B. (2015). Effect of different format-solvent Rosemary extracts (*Rosmarinus officinalis*) on frozen chicken nuggets quality. *Food Chemistry*, **172**, 40-46.
- Troy, D. J., Desmond, E. M. & Buckley, D. J. (1999). Eating quality of low-fat beef burgers containing fat-replacing functional blends. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **79**, 507-516.
- Verma, A. K., Sharma, B. D. & Banerjee, R. (2010). Effect of sodium chloride replacement and apple pulp inclusion on the physico-chemical, textural and sensory properties of low fat chicken nuggets. *LWT- Food Science and Technology*, **43**, 715-719.
- Vicenzi, B. G., Mendonça, F. J., Marchi, D. F., Savoldi, D. C., Rocha, T. de S., Soares, A. L. (2018). Avaliação da atividade antioxidante de farinha de pinhão (*Araucaria angustifolia*) crua e cozida visando aplicação em produtos alimentícios. 7º COSIMP - Congresso de Ciências Farmacêuticas do Mercosul e Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Mercosul: Cascavel, Paraná, Brasil.
- Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V. & Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, **86**, 196-213.
- Wong, P. Y. Y. & Kitts, D. D. (2002). The effects of herbal pre-seasoning on microbial and oxidative changes in irradiated beef steaks. *Food Chemistry*, **76**, 197-205.

Zortéa-Guidolin, M. E., Carvalho, C. W. P. de, Godoy, R. C. B. de, Demiate, I. M., & Scheer, A. de P. (2017). Influence of extrusion cooking on in vitro digestibility, physical and sensory properties of brazilian pine seeds flour (*Araucaria Angustifolia*). *Journal of Food Science*, **82**, 977-984.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A farinha de pinhão cozido apresentou os melhores resultados quanto à atividade antioxidante e ao comportamento de gelatinização dos grânulos de amido para submissão em produtos alimentícios. Em relação às formulações de empanado de frango com adição de farinha de pinhão cozido, o tratamento F7,5 apresentou os melhores resultados dentre as diversas análises realizadas, aumentando a estabilidade oxidativa do produto cárneo e apresentando um empanado de frango *light*.