

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Estudos tecnológicos e de engenharia para o armazenamento e
processamento do pinhão**

TESE DE DOUTORADO

Florencia Cladera Olivera

Engenheira de Alimentos (UFRGS)
Mestre em Microbiologia Agrícola e do Ambiente (UFRGS)

Porto Alegre
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Estudos tecnológicos e de engenharia para o armazenamento e
processamento do pinhão**

Florencia Cladera Olivera

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para obtenção de título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de Alimentos

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Lígia Damasceno Ferreira Marczak

Co-orientador:

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña

Colaboradores:

Prof. Dr. Adriano Brandelli

Prof^a. Dr^a. Keiko Wada

Porto Alegre
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Estudos Tecnológicos e de Engenharia para o Armazenamento e Processamento do Pinhão*, elaborada por Florencia Cladera Olivera, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Javier Telis Romero

Prof^a. Dr^a. Rosane Rech

Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido realizado sem a colaboração de diversas pessoas, a todos eles meu *muito obrigada!*

Aos bolsistas de Iniciação Científica Ana Carolina Pettermann (PIBIC - Fapergs, 08/2005 a 07/2006 e voluntária 08/2006 a 02/2007), Anahí Bernstein (voluntária, 04/2006 a 12/2006) e Júlio César Tesser (voluntário, 03/2006 a 12/2006) pelo grande auxílio prestado no desenvolvimento desta pesquisa e pela paciência na descascagem do pinhão...

Aos funcionários Roberval B. de Souza e Mariângela F. Terra (do ICTA) e Sirley Secchi (do Dequi) pela ajuda em várias etapas do trabalho experimental.

Aos colegas do PPGEQ pela convivência nas disciplinas e congressos.

Aos colegas do laboratório 218 do ICTA pelo apoio e colaboração constantes ao longo de vários anos e pela colaboração nas análises.

Aos professores colaboradores e orientadores Dr. Adriano Brandelli, Dra. Keiko Wada, Dra. Ligia D.F. Marczak e, em especial, ao Dr. Caciano P.Z. Noreña pela grande colaboração prestada neste trabalho.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) e ao Departamento de Engenharia Química (Dequi) da UFRGS pela estrutura disponibilizada.

Ao financiamento do Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (bolsa de doutorado de 05/2004 a 11/2004), do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) (bolsa de doutorado e taxa de bancada de 12/2004 a 07/2007) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) (bolsa de Iniciação Científica de 08/2005 a 07/2006).

A minha família e amigos.

E a todos os que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho.

RESUMO

O pinhão é a semente comestível da *Araucaria angustifolia*, sendo consumido no sul e sudeste do Brasil. Possui excelentes características nutritivas e energéticas. As sementes têm uma atividade de água muito elevada ($>0,98$), o que facilita o desenvolvimento de fungos durante a estocagem, dificultando a sua comercialização. A literatura sobre os seus aspectos nutricionais e tecnológicos é muito escassa. O objetivo principal deste trabalho foi determinar aspectos tecnológicos e de engenharia relacionados com o processamento e armazenamento do pinhão. Foi estudada a vida de prateleira do pinhão cru a 25°C (5 dias), 5°C (3 meses) e -18°C (mais de 8 meses) através de análises físico-químicas, microbiológicas e sensoriais. Foram propostas as seguintes operações preliminares para preservar a qualidade da semente comercializada: recepção, limpeza, seleção, classificação e armazenamento. Foram determinadas as isotermas de desorção do pinhão cru e cozido e de adsorção da farinha de pinhão cru em diferentes temperaturas (entre 10 e 40°C) sendo ajustados modelos da literatura e calculadas a entalpia e entropia diferenciais. Para os três casos o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Chirife e a teoria compensatória foi aplicada. Foi avaliada também a cinética de secagem do pinhão cru e cozido em secador de bandeja a 55, 70 e 85°C. Os dados foram ajustados a modelos de secagem e calculadas as difusividades efetivas, sendo que a difusividade do pinhão cozido ($1,18$ a $3,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) foi menor do que a do pinhão cru ($1,64$ a $4,52 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), provavelmente devido à gelatinização do amido. Um dos processos empregados pela tecnologia de alimentos, com a finalidade de obter produtos estáveis a partir de sementes, é a produção de farinhas. Neste trabalho foi produzida farinha de pinhão variando as seguintes condições de processo: utilização de pinhão cru e cozido e diferentes temperaturas de secagem (55, 70 e 85°C). As farinhas produzidas com pinhão cozido apresentaram cor mais escura, com uma luminosidade menor ($L_{\text{média}} = 75.8$) e coordenada de cromaticidade maior ($a_{\text{média}} = 6.9$), quando comparadas com as farinhas de pinhão cru ($L_{\text{média}} = 89.0$, $a_{\text{média}} = 2.1$). A temperatura de secagem também influenciou a cor das farinhas produzidas com pinhão cru. Através de análise multivariada dos dados foi possível agrupar as amostras. A partir dos resultados da análise sensorial constatou-se que o suflê produzido com a farinha de pinhão cozido apresentou maior aceitação, obtendo-se um produto que une praticidade, inovação e apelo regional. Por último, como uma forma de aproveitamento da casca do pinhão, foi estudada a extração de compostos fenólicos da casca, como uma nova fonte de antioxidantes. Foram determinadas as melhores condições em termos de volume e concentração de solvente (etanol) e temperatura de extração, utilizando a metodologia de superfície de resposta.

Palavras Chaves: Pinhão, *Araucária angustifolia*, secagem, isotermas de sorção, propriedades termodinâmicas, compostos fenólicos, antioxidantes.

ABSTRACT

The seeds of *Araucaria angustifolia*, named *pinhão*, are consumed in the South and Southeast of Brazil. *Pinhão* has good nutritious and energetic characteristics. Since the seeds have a high water activity ($>0,98$), they can be easily contaminated by mushrooms during the stockpiling, hindering its commercialisation. The literature about nutritional and technological aspects of *pinhão* is very scarce. The main objective of this work was to determine technological and engineering aspects of the processing and storage of *pinhão*. The Shelf life of raw *pinhão* was studied at 25°C (5 days), 5°C (3 months) and -18°C (more than 8 months) using physiochemical, microbiological and sensorial analyses. The following preliminary operations were proposed to preserve the quality of the seed for commercialisation: reception, cleaning, selection, classification and storage. Desorption of raw and cooked *pinhão* and adsorption isotherms of raw *pinhão* flour were determined at different temperatures (between 10 and 40°C), modelled using well know isotherm models and differential enthalpy and entropy were calculated. Results show that the Chirife model most appropriately represents the experimental data for the three cases and the enthalpy-entropy compensation theory was applied. Drying behavior of raw and cooked *pinhão* was studied at 55, 70 and 85°C. The data were adjusted to drying models and effective diffusivity were calculated. Values for cooked *pinhão* ($1,18$ to $3,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) were smaller than values for raw *pinhão* ($1,64$ to $4,52 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), probably due to starch gelatinisation. One of the processes used by food technology with the purpose of obtaining stable products from seeds, it is the production of flours. In this work *pinhão* flour was produced varying the following process conditions: use of raw or cooked *pinhão* and different drying temperatures (55, 70 and 85°C). Flours produced with cooked *pinhão* presented darker colour, with a smaller brightness ($L_{\text{mean}} = 75.8$) and larger coordinate of chromaticity ($a_{\text{mean}} = 6.9$), when compared with raw *pinhão* flours ($L_{\text{mean}} = 89.0$, $a_{\text{mean}} = 2.1$). Drying temperature also influenced the colour of flours produced with raw *pinhão*. Through multivariate analysis of the data it was possible to cluster the samples. Results of sensorial analysis show that soufflé produced with cooked *pinhão* flour presented larger acceptance, being obtained a new product with regional appeal. The extraction of phenolic compounds of *pinhão* coats was also studied as a new source of antioxidants. The best condition of solvent volume, ethanol concentration and temperature, using factorial design and response surface methodology, were obtained.

Keywords: *Pinhão* seed, *Araucária angustifolia*, drying, sorption isotherms, thermodynamic properties, phenolic compounds, antioxidants.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
SUMÁRIO	4
RELAÇÃO DE TABELAS	6
RELAÇÃO DE FIGURAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS.....	12
INTRODUÇÃO	13
1 CAPÍTULO I- FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISAO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 O pinhão	15
1.2 Atividade de água e estabilidade dos alimentos	20
1.3 Isotermas de sorção	23
1.4 Propriedades termodinâmicas e teoria compensatória.....	30
1.5 Desidratação de alimentos	31
1.5.1 Curvas de secagem	32
1.6 compostos fenólicos	36
1.6.1 Extração	38
2 CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....	40
2.1 Objetivo geral.....	40
2.2 Objetivos específicos.....	40
3 CAPÍTULO III – Artigo 1: “Vida de prateleira de pinhão cru e operações preliminares”	41
4 CAPÍTULO IV – Artigo 2: “Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (<i>Araucaria angustifolia</i> seeds)”	56
5 CAPÍTULO V - Artigo 3: “Influence of cooking in sorption isotherms of <i>pinhão</i> (<i>Araucaria angustifolia</i> seeds)”	64
6 CAPÍTULO VI - Artigo 4: “Drying kinetics of raw and cooked <i>pinhão</i> (<i>Araucaria</i> <i>angustifolia</i> seeds)”	82

7	CAPÍTULO VII – Artigo 5: “Modeling water adsorption isotherms of <i>pinhão</i> (<i>Araucaria angustifolia</i> seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process”	102
8	CAPÍTULO VIII – Artigo 6: “Produção de farinha de pinhão e aplicação no desenvolvimento de pó para o preparo de suflê”	122
9	CAPÍTULO IX – Artigo 7: “Antioxidant activity of phenolic compounds extracted from <i>Araucaria angustifolia</i> seed coat”	142
10	CAPÍTULO X – RESULTADOS COMPLEMENTARES	159
10.1	Análises físico-químicas	159
10.2	Dados de isothermas do pinhão cru e cozido a baixas aw	160
10.3	Curvas de secagem do pinhão cru inteiro e com casca	169
11	CAPÍTULO XI - DISCUSSÃO GERAL	173
12	CAPÍTULO XII - CONCLUSÕES	181
13	CAPÍTULO XIII – CONSIDERAÇÕES FINAIS	184
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1.1: Dados das análises físico-químicas do pinhão cru e cozido expressos em % e base úmida.	17
Tabela 1.2: Modelos de isotermas utilizados comumente.	27
Tabela 1.3: Modelos empíricos de curvas de secagem para período de taxa decrescente. ...	34
Tabela 3.1: Resultados obtidos nas análises microbiológicas do endosperma da semente armazenada a temperatura ambiente.	49
Tabela 3.2: Resultados obtidos na análise sensorial.	50
Table 5.1. Sorption isotherm models used in this work.	69
Table 5.2. Estimated values of coefficients and mean relative deviation modulus (MRD) obtained for selected sorption models applied to experimental desorption data for cooked <i>pinhão</i>	73
Table 6.1: Mathematical models applied to the drying curves.	86
Table 6.2: Experimental equilibrium moisture for raw and cooked <i>pinhão</i> at different drying temperatures.	91
Table 6.3: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of raw <i>pinhão</i> at different temperatures considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$. ..	92
Table 6.4: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of cooked <i>pinhão</i> at different temperatures considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$	93
Table 6.5: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of raw <i>pinhão</i> at different temperatures considering X_e determined experimentally.	94
Table 6.6: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of cooked <i>pinhão</i> at different temperatures considering X_e determined experimentally.	95

Table 6.7: Effective diffusivities for raw and cooked <i>pinhão</i> at different drying temperatures, considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$	97
Table 6.8: Effective diffusivities for raw and cooked <i>pinhão</i> at different drying temperatures, considering X_e determined experimentally.....	97
Table 7.1: Sorption isotherm models used in this work.	107
Table 7.2: Estimated values of coefficients and mean relative deviation modulus (MRD) obtained for selected sorption models applied to experimental adsorption data for pinhão flour.....	113
Tabela 8.1: Ingredientes e quantidades expressas em % das quatro formulações testadas.	126
Tabela 8.2: Análises físico-químicas do pinhão cru e cozido.....	128
Tabela 8.3: Resultados das análises das farinhas produzidas com pinhão cru ou cozido e desidratadas em diferentes temperaturas.	129
Tabela 8.4: Resultados obtidos para a cor das farinhas produzidas com pinhão cru ou cozido e desidratadas em diferentes temperaturas.	130
Tabela 8.5: Matriz de correlação entre as variáveis na análise multivariada.	135
Table 9.1: Phenolic compounds (PC) extraction with different solvents using 5 g of coats, 50mL of solvent, temperature extraction of 30 °C and time extraction of 30 min.....	147
Table 9.2. Experimental design and results of the 2 ³ factorial design with six star points. ...	148
Table 9.3. Analysis of variance (ANOVA) for the quadratic models for phenolic compounds concentration (PCC) and antioxidant activity concentration (AAC) in the extract and for total phenolic compound (TPC) extraction.....	150
Table 9.4 Values for maximize PCC in the extract	154
Table 9.5 Values for maximize AAC in the extract	155
Table 9.6 Values for maximize TPC in the extract.....	156
Tabela 10.1: Análises físico-químicas do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão (% base seca).....	159
Tabela 10.2: Valores dos coeficientes e do erro relativo médio (ERM) obtido para os modelos de sorção aplicados aos dados experimentais de dessorção do pinhão cru.....	162

Tabela 10.3: Valores dos coeficientes e do erro relativo médio (ERM) obtido para os modelos de sorção aplicados aos dados experimentais de desorção do pinhão cozido.	163
Tabela 10.4: Comparação dos valores de monocamada (X_m) obtidos utilizando a equação de GAB.	167
Tabela 10.5: comparação entre os valores obtidos de T_β e ΔG para o pinhão cru, cozido e a farinha de pinhão.	169
Tabela 10.6: Parâmetros estimados, R^2 , χ^2 , RMSD e MRD para os modelos de secagem de pinhão cru inteiro e com casca considerando a simplificação $X_R = \frac{X}{X_0}$	172

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1.1: Pinhão: semente da árvore <i>Araucaria angustifolia</i> .	15
Figura 1.2: Árvore <i>Araucaria angustifolia</i> (São Francisco de Paula, RS).	16
Figura 1.3: Pinhas contendo no seu interior as sementes	18
Figura 1.4: Pinhão exposto à temperatura ambiente para comercialização (Mercado Público, Porto Alegre, RS).	19
Figura 1.5: Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos.	22
Figura 1.6: Isoterma típica de sorção de água de um alimento	23
Figura 1.7: Isoterma de sorção de água de diversos alimentos.	25
Figura 1.8: Isotermas de sorção de água para batatas em diferentes temperaturas	26
Figura 1.9: Fenômeno de histerese.	29
Figura 1.10: Representação esquemática dos capilares pela teoria de Labuza	29
Figura 1.11: Curvas de secagem de um alimento:	33
Figura 1.12: Exemplos de estruturas de a) ácidos hidroxibenzoicos e, b) ácidos hidroxicinâmicos	37
Figura 1.13: a) Estrutura genérica de uma molécula de flavonóide, b) estrutura genérica das maiores classes de flavonóides	38
Figura 3.1: Ficha sensorial utilizada.	45
Figura 3.2: Variação de umidade (bs) durante armazenamento de pinhão	46
Figura 3.3: Variação de pH durante armazenamento de pinhão armazenado.	47
Figura 3.4: Variação de acidez durante armazenamento de pinhão armazenado.	48
Figura 3.5: Fluxograma de operações preliminares sugeridas para o pinhão.	52
Figura 3.6: Pinhão (a) infestado por larva; (b) falhas; (c) brotado; (d) infestado por fungo; (e) pinhões de diferentes tamanhos.	53
Figure 5.1. Experimental values of equilibrium moisture content (dry basis) as a function of water activity for cooked <i>pinhão</i> at different temperatures.	72
Fig. 5.2. Differential enthalpy of desorption of raw and cooked <i>pinhão</i> as a function of equilibrium moisture content.	75
Figure 5.3. Differential entropy of desorption of raw and cooked <i>pinhão</i> as a function of equilibrium moisture content.	76

Figure 5.4. Differential enthalpy as a function of differential entropy for cooked <i>pinhão</i>	77
Figure 6. 1. The drying experimental data with the standard deviation bars for raw <i>pinhão</i> . .	88
Figure 6.2. Changes in water activity for raw <i>pinhão</i> during drying.....	88
Figure 6.3. The drying experimental data with the standard deviation bars for cooked <i>pinhão</i>	89
Figure 6.4. Changes in water activity for cooked <i>pinhão</i> during drying.	89
Figure 6.7. Arrhenius-type relationship between the effective diffusivity and absolute temperature for raw and cooked <i>pinhão</i> using the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$	98
Figure 6.8. Arrhenius-type relationship between the effective diffusivity and absolute temperature for raw and cooked <i>pinhão</i> using the experimental value of X_e to calculate X_R	98
Figure 7.1: Experimental values of equilibrium moisture content (dry basis) as a function of water activity for <i>pinhão</i> flour at different temperatures.	111
Figure 7.2: Differential enthalpy of adsorption of <i>pinhão</i> flour as a function of equilibrium moisture content.	115
Figure 7.3: Differential entropy of adsorption of <i>pinhão</i> flour as a function of equilibrium moisture content.	116
Figure 7.4: Differential enthalpy as a function of differential entropy for <i>pinhão</i> flour.....	117
Figura 8.1: Modelo de ficha para a análise sensorial do suflê de pinhão.	127
Figura 8.2: Gráficos de pareto mostrando as variáveis significativas no experimento fatorial	131
Figura 8.3: Gráficos de pareto mostrando as variáveis significativas no experimento fatorial	132
Figura 8.4: Superfícies de contorno para as respostas:.....	133
Figura 8.5: Superfícies de contorno para as respostas:.....	134
Figura 8.6: Análise por componentes principais dos resultados obtidos nas análises físico- químicas das farinhas.....	136
Figura 8.7: Análise multivariada das farinhas obtidas.....	137
Figura 8.8: <i>Cluster</i> (agrupamento) das farinhas obtidas.....	138

Figura 8.9: Médias obtidas na análise sensorial das diferentes formulações de suflê testadas.....	139
Figure 9.1. Pareto graph of standardized estimated effects of the different variables tested in the prospective experiment on:.....	149
Figure 9.2. Contour plots and response surface obtained for phenolic compounds concentration	151
Figure 9.3. Contour plots obtained for antioxidant activity concentration	152
Figure 9.4. Contour plots obtained for total phenolic compounds	152
Figura 10.1: Isoterma de dessorção do pinhão cru para toda a faixa de aw estudada.....	161
Figura 10.2: Isoterma de dessorção do pinhão cozido para toda a faixa de aw estudada. .	161
Figura 10.3: Comparação entre as isotermas de dessorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 15°C.	164
Figura 10.4: Comparação entre as isotermas de dessorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 25°C.	164
Figura 10.5: Comparação entre as isotermas de dessorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 30°C.	165
Figura 10.6: Comparação entre as isotermas de dessorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 40°C.	165
Figura 10.7: Comparação entre as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru e de dessorção do pinhão cru na temperatura de 30°C.	166
Figura 10.8: Comparação entre as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru e de dessorção do pinhão cru na temperatura de 40°C.	167
Figura 10.9: Comparação entre os valores obtidos para a entalpia diferencial de sorção do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão cru para cada umidade.	168
Figura 10.10: Comparação entre os valores obtidos para a entropia diferencial de sorção do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão cru para cada umidade.	168
Figura 10.11: Curvas de secagem do pinhão cru inteiro e com casca em diferentes temperaturas.	170
Figura 10.12: Variação da atividade de água das sementes em função do tempo de secagem em diferentes temperaturas para o pinhão cru inteiro e com casca.....	170

LISTA DE ABREVIATURAS

a^*	Coordenada de cromaticidade
b^*	Coordenada de cromaticidade
AA	Atividade antioxidante
AAE	Ácido ascórbico equivalente
A, B, C	Parâmetros dos modelos de isothermas de sorção
a_w	Atividade de água
CF	Compostos fenólicos
CFT	Compostos fenólicos totais
CE	Catecol equivalente
D_{eff}	Difusividade efetiva (m^2/s)
ERH	Umidade relativa de equilíbrio (kg água / kg ss)
ΔH	Calor total de sorção (J/mol)
ΔH_{vap}	Calor latente de vaporização da água (J/mol)
Δh	Calor isostérico de sorção ou entalpia diferencial (J/mol)
$\overline{\Delta h}$	Entalpia diferencial média (J/mol)
Δs	Entropia diferencial (J/mol K)
$\overline{\Delta s}$	Entropia diferencial média (J/mol K)
ΔG	Energia livre de Gibbs (J/mol)
E_a	Energia de ativação (J/mol)
K, k, k_1 , k_2	Parâmetros dos modelos de isothermas de sorção
L^*	Luminosidade
m	Número de pares de dados (Δh , ΔS)
MRD	Erro relativo médio
MRS	Metodologia de Superfície de Resposta
n	Número de isothermas de sorção
n_1 , n_2	Parâmetros dos modelos de isothermas de sorção
R	Constante universal dos gases (kJ /mol K)
r^2	Coefficiente de correlação
T	Temperatura absoluta (K)
T_β	Temperatura isocinética (K)
T_{hm}	Temperatura harmônica média (K)
UFC	Unidades formadoras de colônias
X	Umidade de equilíbrio (kg água / kg ss)
X_m	Umidade de monocamada (kg água / kg ss)
X_e	Umidade de equilíbrio experimental (kg água / kg ss)
X_p	Umidade de equilíbrio predita (kg água / kg ss)
X_0	Umidade inicial (kg água / kg ss)
X_R	Umidade adimensional

INTRODUÇÃO

O sul do Brasil produz a semente comestível da *Araucaria angustifolia*, conhecida como pinhão, que possui excelentes características nutritivas e energéticas podendo ser considerada como uma fonte de amido, fibra dietética, magnésio e cobre. É um alimento culturalmente importante na região sul do Brasil. Atualmente o pinhão é comercializado cru ou após cozimento em água, sendo rara a comercialização de produtos a base desta semente. É comercializado principalmente nas estradas das regiões produtoras, e, atualmente, é visto como fonte de renda extra ou complemento do orçamento familiar dos pequenos produtores da região serrana do Estado do Rio Grande do Sul. A consolidação da cadeia produtiva deste produto contribuiria para o desenvolvimento regional.

A literatura e os estudos tecnológicos e de engenharia deste produto são escassos, exceto alguns trabalhos reportando propriedades físico-químicas, índice glicêmico, aspectos nutricionais como complemento protéico e características do amido de pinhão. Porém, não existem relatos de isotermas de sorção deste produto ou de condições adequadas para o seu armazenamento. A partir desta constatação surgiu a motivação do presente trabalho, que é a de estudar as características para o processamento e armazenamento do pinhão. Este trabalho tem a intenção de fornecer dados sobre aspectos físico-químicos, tecnológicos e de engenharia do pinhão com o objetivo de prover dados científicos para melhorar as condições de armazenamento e processamento, que hoje em dia são precárias e impossibilitam o acesso ao produto em época fora de colheita.

Existe o interesse de obter novas opções de processamento para ampliar as formas de utilização deste produto. Por se tratar de sementes, um dos processos mais empregados pela tecnologia de alimentos com a finalidade de obter produtos estáveis, é a produção de farinhas. Durante o processamento, a atividade de água diminui, aumentando assim a vida de prateleira. Neste trabalho foi estudada a produção de farinha de pinhão, avaliando a influência dos parâmetros de processo na qualidade do produto obtido. A farinha pode ser utilizada no desenvolvimento de novos produtos não existentes no mercado, o que pode trazer para os pequenos agricultores ou pessoas dedicadas à colheita desse produto, benefícios no sentido de aumentar o valor agregado da semente. Além disso, poderá

fazer com que a população tenha acesso a formas variadas de consumo de um alimento nutritivo e energético, no lugar do consumo apenas do pinhão cozido.

É de grande interesse comercial e ambiental estudar as possibilidades de aproveitamento de subprodutos e resíduos resultantes da industrialização dos produtos agrícolas, sendo que no caso do pinhão, as cascas são uma boa fonte de compostos fenólicos, cujo estudo não foi realizado anteriormente.

Outro aspecto importante é o ecológico. Hoje em dia, o pinhão é explorado com escassas normas ecológicas, de forma depredatória, levando à ameaçada de extinção da araucária. O incremento do hábito de consumo e das opções tecnológicas do aproveitamento da semente poderia constituir-se em elemento fundamental à preservação da araucária, uma vez que a exploração deixaria de ser depredatória, fazendo-se o plantio da árvore.

1 CAPÍTULO I- FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISAO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais assuntos desenvolvidos neste trabalho, iniciando com uma revisão sobre o pinhão, o alimento estudado.

1.1 O PINHÃO

O pinhão (Figura 1.1) é a semente comestível da árvore *Araucaria angustifolia* (ou *Araucaria brasiliense*, Figura 1.2), que pertence à família Araucariaceae, sendo a principal espécie de conífera nativa brasileira de importância econômica (Zandavalli et al., 2004). A sua distribuição geográfica inclui a Argentina e o Brasil, onde se concentra nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Zandavalli et al., 2004).



Figura 1.1: Pinhão: semente da árvore *Araucaria angustifolia*.
Foto: Gustavo V. Kramer



Figura 1.2: Árvore *Araucaria angustifolia* (São Francisco de Paula, RS).

O pinhão era uma importante fonte de alimentos para as tribos indígenas; os índios caçadores-coletores-pescadores, no final do verão ou início do outono, coletavam um dos alimentos mais importantes para a sua subsistência: o pinhão. Esta semente era desidratada para posterior consumo, e, quando consumido, era diretamente assado no borralho, ou cozido ou utilizado como farinha, com a qual eram feitos seus bolos e pães (Ribeiro, 2000). O pinhão também era um dos motivos de conflitos armados entre aldeias dos índios guaranis (Schmitz, 2000).

O pinhão é atualmente consumido após cozimento e posterior descascagem. Segundo Cordenunsi et al. (2004), as sementes podem ser consideradas como fonte de amido, fibra dietética, magnésio e cobre e, o consumo de pinhão apresenta um baixo índice glicêmico. A Tabela 1.1 mostra os valores obtidos nas análises físico-químicas do pinhão cru e cozido realizados por estes autores.

Tabela 1.1: Dados das análises físico-químicas do pinhão cru e cozido expressos em % e base úmida.

Análise	Pinhão cru (%)	Pinhão cozido (%)
Umidade	49,50 ± 0,02	50,35 ± 0,71
Proteína	3,57 ± 0,05	2,31 ± 0,05
Lipídeos	1,26 ± 0,07	1,26 ± 0,09
Resíduo mineral fixo	1,60 ± 0,01	1,41 ± 0,02
Amido	36,28 ± 0,11	34,48 ± 0,72
Fibra dietética solúvel	0,63 ± 0,13	0,55 ± 0,18
Fibra dietética insolúvel	4,26 ± 0,20	5,17 ± 0,25
Açúcares solúveis totais	2,43	0,64

Fonte: Cordenusi et al. (2004)

A análise desta tabela mostra que o pinhão possui um alto conteúdo de umidade, o que faz com que seja um produto bastante suscetível às reações de deterioração. Além disso, o pinhão possui um alto teor de amido.

Os pinhões são encontrados em maior quantidade nos meses de abril a junho, porém o maior volume de comercialização ocorre nos meses de junho e julho durante as festas típicas da Região Sul do Brasil (inclusive as festas juninas), quando também se verificam as maiores oscilações de preços. É comum a existência de vendedores oferecendo pinhões às margens de rodovias no interior dos Estados da Região Sul do Brasil na época da safra. Para muitas dessas pessoas, a comercialização do pinhão não é apenas um incremento para a renda familiar durante o inverno, mas também uma forma de sobrevivência (BRDE, 2005).

Segundo dos Santos et al. (2002), a sazonalidade associada ao elevado grau de perecibilidade restringe a comercialização do produto principalmente aos meses de março a junho. Cabe ressaltar que o IBAMA, através da Portaria Normativa DC 20, autoriza a coleta, transporte e comercialização do pinhão somente a partir do dia 15 de abril, com o objetivo de proteger as sementes para a produção de mudas e conseqüente preservação da espécie. O término da coleta é determinado praticamente pelos próprios coletores, a partir do momento que observam que existem poucos pinhões (Silveira et al., 2007).

Por possuir umidade e atividade de água muito altas o tempo de armazenamento do pinhão é pequeno, pois facilmente a semente inicia seu processo de brotamento e ocorre ataque microbiológico (Kramer et al., 2001) o que dificulta a sua comercialização. O sistema de coleta realizado hoje ainda é manual. Os principais problemas relacionados à coleta na Floresta Nacional de São Francisco de Paula (RS) são: a coleta clandestina; a preocupação com acidentes; a falta de pesquisa sobre o impacto da coleta do pinhão e as condições de moradia e trabalho dos coletores (Silveira et al., 2007). A coleta pode ser realizada subindo na árvore e derrubando as pinhas (Figura 1.3), prática esta muito arriscada mas ainda praticada por alguns coletores; derrubada das pinhas através de varas de bambu feita à partir do chão ou podem ser recolhidas as pinhas ou sementes que já se encontram no chão após caída devido à própria maturação (Silveira et al., 2007; Santos et al., 2002). As pinhas são posteriormente debulhadas utilizando ferramentas simples, como porretes. Não existe atualmente um sistema de limpeza, seleção e classificação dos pinhões, sendo comercializados os pinhões junto com a semente infestada por larvas, fungos, com falhas, poeira ou terra e demais impurezas. Além disso, as sementes apresentam tamanhos diferentes. A venda é feita a granel ou em sacas de 10 ou 50 kg. Algumas vezes o pinhão é estocado a temperaturas de refrigeração e/ou congelamento, no entanto, quando é colocado em exposição ao público é deixado a temperatura ambiente (Figura 1.4). Isto faz com que os grãos ganhem umidade rapidamente do ambiente, devido à alta umidade relativa geralmente presente no estado do Rio Grande do Sul.



Figura 1.3: Pinhas contendo no seu interior as sementes
(Fonte: Projeto Pinhão, 2008).



Figura 1.4: Pinhão exposto à temperatura ambiente para comercialização (Mercado Público, Porto Alegre, RS).
Foto: Gustavo V. Kramer

Apesar de sua importância regional como alimento e fonte de renda alternativa para muitas famílias de agricultores no sul do Brasil, esta atividade não tem merecido estudos de impacto ecológico, econômico ou social (Silveira et al., 2007) e pouca atenção tem sido dada a pesquisas sobre os vários aspectos que envolvem seu consumo (Santos et al., 2002). Há pouco ou nenhum estudo sobre a estocagem do pinhão ou seu processamento, e conseqüentemente, o pinhão não é encontrado após a safra (Kramer et al., 2001). Não existem relatos sobre as isotermas de sorção do pinhão, vida de prateleira ou outros aspectos tecnológicos.

Segundo Santos et. al. (2002), para que o consumo e a produção de pinhão se desenvolva, estendendo este hábito alimentar para outras regiões e países, faz-se necessário pesquisas sobre o desenvolvimento de técnicas de conservação e industrialização, disponibilizando-o nas demais estações do ano.

No que se refere à casca do pinhão esta é geralmente descartada no ambiente e o tempo necessário para a sua biodegradação é considerável. Brasil et al. (2006) estudaram o aproveitamento da

casca de pinhão como biossorvente para a remoção de cromo (Cr VI), observando que a casca é capaz de remover Cr VI de soluções aquosas.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR) através do Departamento de Ciências Florestais e o Departamento de Economia Rural e Extensão em conjunto com o Instituto Ecoplan elaboraram o “Projeto Pinhão”, que está sendo financiado pela Secretaria Estadual do Meio Ambiente, Instituto Ambiental do Paraná, Fundo Estadual do Meio Ambiente e Conselho Estadual do Meio Ambiente. Este projeto visa analisar os aspectos socioeconômicos das atividades de coleta e comercialização do pinhão em municípios chaves da cadeia produtiva no Estado do Paraná. O foco das atividades considera todas as fases da cadeia produtiva, o perfil humano, entidades envolvidas, análise dos aspectos ambientais e o resgate dos aspectos relacionados com a cultura paranaense. Segundo dados estabelecidos por este projeto, as populações que dependem diretamente da atividade de coleta e venda de pinhão em toda a região de Guarapuava, União da Vitória e Curitiba (no Estado do Paraná) são estimadas em pelo menos 3.000 famílias. Os objetivos do projeto são: analisar os aspectos sócio-econômicos das atividades de coleta e comercialização do pinhão o pinhão; descrever o perfil humano das pessoas e entidades envolvidas com esta atividade; analisar os aspectos ambientais da atividade; resgatar e documentar aspectos relacionados ao pinhão na cultura paranaense; apresentar proposições e sugestões de ações à população envolvida com a coleta e a comercialização do pinhão, que venham ao encontro da sustentabilidade, considerando perspectivas de melhoria das condições econômicas das populações e minimização dos impactos ao meio ambiente (Projeto Pinhão, 2008).

1.2 ATIVIDADE DE ÁGUA E ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

É reconhecido há muito tempo de que existe uma relação entre o conteúdo de água de um alimento e a sua perecibilidade. No entanto, foi também observado que diversos tipos de alimentos com o mesmo conteúdo de água diferem significativamente em termos de perecibilidade. Portanto, é evidente que o conteúdo de água por si só não é um indicador confiável sobre a perecibilidade. Este fato é atribuído, em parte, às diferenças na intensidade em que a água está associada aos constituintes não aquosos. É de se esperar que a água fortemente associada seja menos capaz de dar suporte a atividades de degradação como o crescimento de microrganismos e reações químicas hidrolíticas, do

que água fracamente associada. O termo “atividade de água” (a_w) foi desenvolvido para indicar a intensidade com a qual a água associa-se com os constituintes não aquosos (Fennema, 2000).

A atividade de água pode ser definida como:

$$a_w = \frac{f}{f_0} \quad (2.1)$$

onde f é a fugacidade do solvente na solução e f_0 é a fugacidade do solvente puro. À baixas pressões (ambiente), a diferença entre f/f_0 e P/P_0 (razão entre a pressão de vapor de água no alimento, P , e a pressão de vapor saturada da água, P_0 , na mesma temperatura) é menor do que 1%. Portanto, pode-se definir a_w como (Fennema, 2000):

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

Esta igualdade baseia-se em condições ideais (soluto ideal em solução diluída) e de equilíbrio termodinâmico. Como os alimentos costumam violar ambas condições a Eq.2.2 deve ser considerada como uma aproximação. A pressão de vapor relativa está relacionada com a porcentagem de umidade relativa de equilíbrio (ERH) do ambiente do produto (Fennema, 2000):

$$a_w \approx \frac{P}{P_0} = \frac{\%ERH}{100} \quad (2.3)$$

A Figura 1.5 mostra a curva típica da relação entre a a_w e as taxas das reações de deterioração dos alimentos. A maior estabilidade dos alimentos se dá na faixa de a_w entre 0,2 e 0,4.

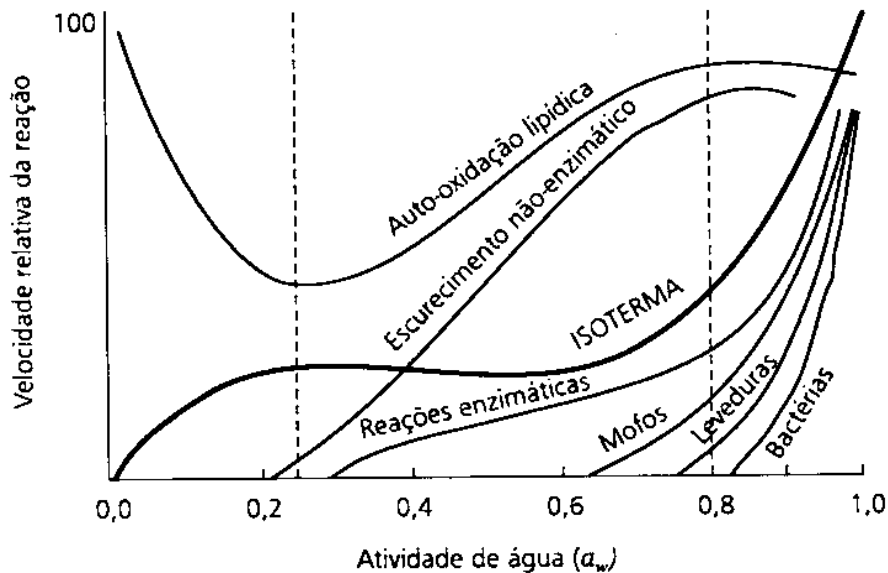


Figura 1.5: Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos.
Fonte: Jay (2005).

Pela análise da Figura 1.5 observa-se que quase todo o crescimento microbiano é inibido abaixo de um valor de a_w de 0,6. O crescimento da maioria dos fungos, das leveduras e das bactérias é inibido, respectivamente, abaixo de valores de a_w de 0,7; 0,8 e 0,9. A habilidade dos microrganismos de se multiplicar e de produzir toxinas está diretamente relacionada à atividade de água do meio. A interação da atividade de água com a temperatura, o pH, o oxigênio e o dióxido de carbono ou conservantes químicos tem um efeito importante na inibição do crescimento microbiano (Fellows, 2006).

A atividade enzimática nos alimentos é reduzida em a_w abaixo de 0,6. Em valores de a_w abaixo de 0,3 a atividade enzimática praticamente cessa devido à baixa mobilidade do substrato e sua inabilidade para difundir-se até o ponto reativo da enzima (Fellows, 2006). Na maioria das vezes as reações enzimáticas são indesejáveis, como no caso do escurecimento enzimático (responsável pela formação de pigmentos escuros), amolecimento e ranço oxidativo.

Entre as reações não-enzimáticas, as mais comuns são as de escurecimento (como a reação de Maillard). Estas reações podem ser organolepticamente desejadas ou não, devido às mudanças na cor, no aroma e no sabor dos alimentos.

As reações de oxidação em alimentos estão relacionadas com a incidência de luz, com a presença de metais (que atuam como catalisadores para os radicais livres) e com a atividade de água do alimento. A oxidação de lipídios é aumentada em valores de a_w baixa devido à não hidratação dos hidroperóxidos e dos íons metálicos, que interferem na velocidade da rancidez oxidativa. Ao aumentar a a_w , a água acrescentada aumenta a solubilidade do oxigênio e permite o inchamento e a expansão das macromoléculas, aumentando o número de sítios catalíticos. Em valores de a_w mais altos ($> 0,8$) a atividade catalítica dos metais é reduzida por hidratação e formação de hidróxidos (Fennema, 2000; Fellows, 2006).

1.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO

As isotermas de sorção de água são dados que relacionam a quantidade de água de um alimento com sua atividade de água (ou umidade relativa da atmosfera que circunda o alimento), uma vez alcançado o equilíbrio a temperatura constante. A Figura 1.6 mostra uma isoterma típica de um alimento, onde é possível distinguir três zonas pouco delimitadas que indicam a forma como a água está ligada ao alimento, conforme apresentado por Ordoñez et al. (2005), que serão comentadas a seguir.

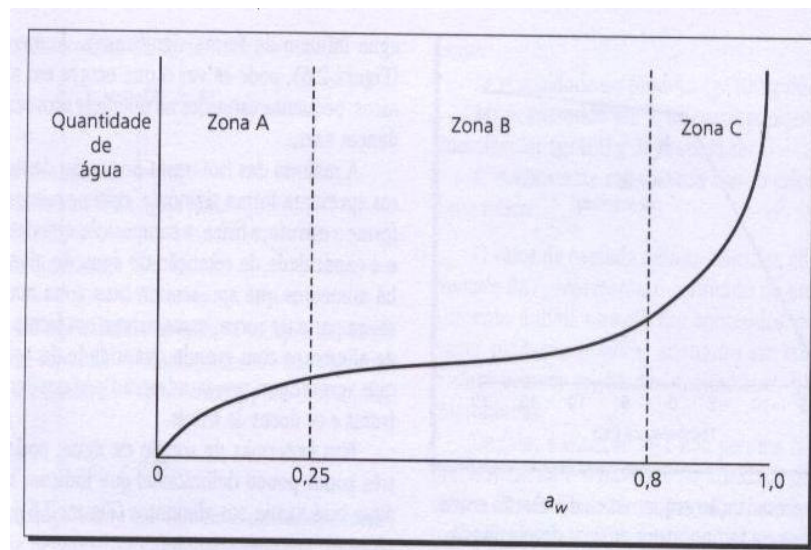


Figura 1.6: Isoterma típica de sorção de água de um alimento (Fonte: Ordoñez et al., 2005).

Zona A: é a água mais fortemente ligada e menos móvel. Corresponde à água da camada monomolecular fixa aos grupos polares de certos compostos. É muito difícil de extrair, não é congelável e não se encontra disponível para atuar como solvente ou reativo. Corresponde a uma a_w inferior a 0,2 até 0,3. O limite entre as zonas A e B é chamado de monocamada de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Zona B: compreende a água correspondente às camadas de hidratação dos constituintes solúveis (proteínas, açúcares, sais, etc) e está ligada por pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares de diâmetro inferior a 1 μm . O ponto de congelamento e a capacidade solvente da água encontram-se muito reduzidos, sendo que a a_w está entre 0,2-0,3 e 0,8 aproximadamente.

Zona C: representa a maior parte da água dos tecidos frescos, e é a água menos ligada e a mais móvel dos alimentos. Pode ser facilmente eliminada por diversos procedimentos. Sua retenção é determinada pelo pH e pelas forças iônicas sendo a responsável pela alteração dos alimentos, já que está disponível para o desenvolvimento dos microrganismos e para as reações químicas. A a_w corresponde a valores entre 0,8 e 0,99.

A Figura 1.7 apresenta isotermas de sorção de diversos alimentos.

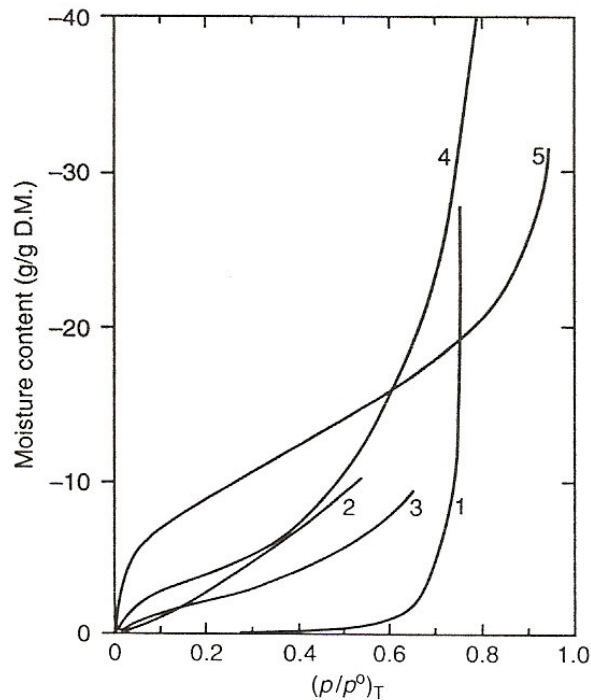


Figura 1.7: Isoterma de sorção de água de diversos alimentos

(1) Produto com grande quantidade de sacarose; (2) extrato de chicória desidratado em spray-dryer; (3) café; (4) extrato em pó de pâncreas de porco; (5) amido de arroz. (Fonte: van den Berg & Bruin, 1981 citado por Fenemma, 2000).

As isotermas de sorção descrevem, portanto, a relação entre a atividade de água (a_w) e a umidade de equilíbrio (X_{eq}). Constituem uma ferramenta muito valiosa para cientistas e tecnólogos, pois podem ser utilizadas para prever mudanças na estabilidade dos alimentos, para determinar métodos de estocagem, para selecionar embalagens e ingredientes e para o subsequente desenvolvimento e otimização de equipamentos de secagem (Stenel, 2004). A informação obtida com as isotermas é de utilidade nos processos de concentração e desidratação, para formular misturas de alimentos evitando a migração de água entre os diversos ingredientes, para determinar a impermeabilidade requerida no material embalado, para determinar a umidade que impede o crescimento dos microrganismos de interesse e para prever a estabilidade química e física dos alimentos em função do conteúdo de água (Fennema, 2000). Portanto, a avaliação experimental das características de sorção e o desenvolvimento e utilização de modelos matemáticos podem ajudar na melhoria do processamento dos alimentos (McMinn & Magee, 2003).

A temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água e influencia as isotermas de sorção. Um exemplo da dependência das isotermas de batata com a temperatura pode ser visualizado na Figura 1.8. A um dado conteúdo de umidade, a atividade de água aumenta com o aumento da temperatura, freqüentemente em conformidade com a equação de Clausius-Clapeyron (Fennema, 2000).

No entanto, nem sempre as isotermas em diversas temperaturas apresentam separação consistente ao longo de toda a curva. É freqüente observar-se um cruzamento entre as curvas em valores de a_w altos em alimentos com alta concentração de açúcares simples. Em baixas atividades de água a sorção deve-se aos polímeros alimentícios e o aumento da temperatura tende a deslocar as curvas para baixo em relação às ordenadas. Para a_w altas, ocorre a solubilização de açúcares e de substâncias de baixo peso molar num processo endotérmico, favorecido, portanto, pelo aumento da temperatura, de maneira inversa ao que ocorre com os biopolímeros. Como resultado final há um aumento do teor de umidade (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

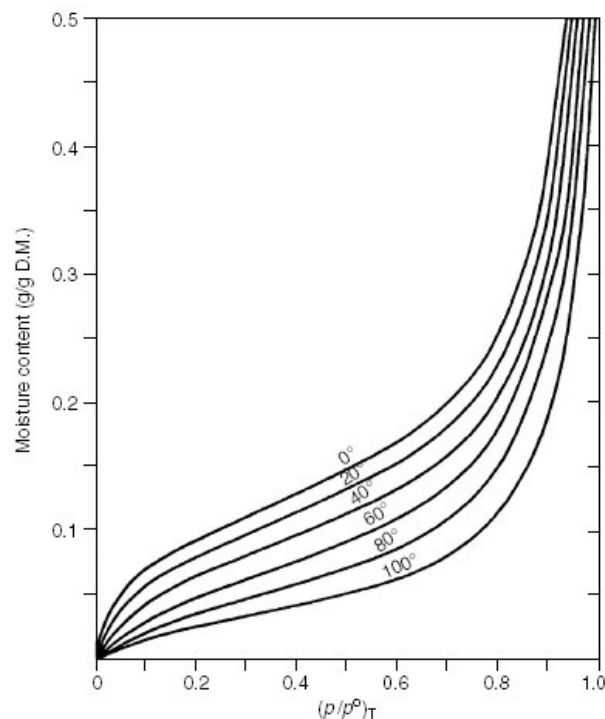


Figura 1.8: Isotermas de sorção de água para batatas em diferentes temperaturas (Fonte: Fennema, 2000).

Uma grande quantidade de trabalhos sobre isotermas de sorção tem sido desenvolvida nas últimas duas décadas. Estes incluem as isotermas de sorção de diversos alimentos, a dependência das isotermas com a temperatura, a determinação do calor de sorção e modelos matemáticos para representar as isotermas (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004). Entre os trabalhos realizados podem ser citados a determinação de isotermas de sorção de ervilha (Ajibola et al., 2003) e da sua proteína isolada (Ayranci & Duman, 2005), fruta de musa (Johnson & Brennan, 2000), semolina e farinha (Erbas et al., 2005), glúten de trigo (De Jong et al., 1996), café (Cepeda et al., 1999), miosina de peixe (Das & Das, 2002), uvas, damascos, maçãs e batatas (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004), proteína de soja (Cassini et al., 2006), chá (Arslan & Togrul, 2005), abacaxi (Hossain et al., 2001), cogumelos (Shivhare et al., 2004), tomate e cebola (Viswanathan et al., 2003), amidos (Al-Muhtaseb et al., 2004a), biscoitos (Arogba, 2001), quinoa (Tolaba et al., 2004), entre outros.

Numerosas equações matemáticas podem ser encontradas na literatura que descrevem isotermas de sorção. Algumas destas equações foram utilizadas neste trabalho e são apresentadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Modelos de isotermas utilizados comumente.

Nome da equação	Equação
BET (Brunauer et al., 1938)	$\frac{aw}{(1-aw)X} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C-1)aw}{X_m \cdot C}$
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Van den Berg, 1985)	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot aw}{(1 - K \cdot aw) \times (1 - K \cdot aw + C \cdot K \cdot aw)}$
Halsey (Halsey, 1948)	$aw = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right)$
Peleg (Peleg, 1993)	$X = k_1 \cdot aw^{n_1} + k_2 \cdot aw^{n_2}$
Oswin (Lomauro et al., 1985)	$X = A \left(\frac{aw}{1-aw}\right)^B$
Chung - Pfof (Chung & Pfof, 1967)	$\ln(aw) = -A \cdot \exp(-B \cdot X)$
Henderson (Henderson, 1952)	$(1 - aw) = \exp(A \cdot X^B)$
Chirife (Castillo et al., 2003)	$X = \exp[A + B \cdot \ln(C - \ln aw)]$
Smith (Smith, 1947)	$X = A + (B \cdot \log(1 - aw))$

X, umidade de equilíbrio (kg kg⁻¹ sólidos secos); aw, atividade de água; X_m, conteúdo de umidade de monocamada (kg kg⁻¹ sólidos secos); A, B, C, K, k₁, k₂, n₁, n₂, k, parâmetros das equações.

A equação de BET pode ser aplicada para valores de atividade de água entre 0,1 e 0,5, pois as considerações feitas não se aplicam corretamente aos materiais úmidos (Barbosa & Vega, 1996). O

modelo de GAB é uma extensão da equação de BET, levando ainda em consideração as propriedades modificadas da água adsorvida na região de multicamadas (Heldman & Hartel, 2000). Este modelo pode ser considerado como o que melhor se ajusta às isotermas de sorção dos alimentos, sendo um dos mais utilizados (Heldman & Hartel, 2000). Este modelo é útil para a obtenção de dados em altos valores de atividade de água e tem sido recomendado pelo Projeto Europeu COST 90 (Wolf et al., 1985).

Diversos pesquisadores modificaram a equação de BET e conseguiram modelos com um ajuste adequado para umidades relativas de até 90% (Dincer & Esin, 1996). A equação de Smith é útil para descrever as isotermas de sorção de materiais biológicos como amido e celulose (Hossain et al., 2001). Henderson (1952) propôs um modelo semi-empírico para ajustar dados de cereais. Chen & Morey (1989) avaliaram vários modelos para ajustar dados de 18 grãos. As equações de Henderson e de Chung & Pfof foram satisfatórias para materiais fibrosos e amilolíticos. A equação de Chung & Pfof ajusta adequadamente dados para grãos entre umidades relativas na faixa de 20 a 90% (Hossain et al., 2001). O modelo de Peleg (1993), com quatro parâmetros, foi aplicado com sucesso em diversos alimentos como biscoitos e snacks de milho (Palou et al., 1997) e batata (Al-Muhtaseb et al., 2004).

O processo de sorção não é completamente reversível, o que causa uma diferença entre as isotermas de adsorção e as de dessorção. A mudança de a_w em uma isoterma de sorção difere dependendo se a umidade é removida do alimento (dessorção) ou se é adicionada ao alimento seco (adsorção). A diferença existente entre os caminhos de adsorção e de dessorção é conhecida como histerese e pode ser observada na Figura 1.9. A histerese pode ser grande em alguns alimentos (como o arroz) e é importante na determinação da proteção necessária contra o ganho de umidade (Ordoñez et al., 2005; Fellows, 2006). Para se atingir determinada umidade, é necessária uma pressão parcial de vapor de água menor se esta umidade é atingida através de um processo de dessorção do que se é atingida por adsorção, devido ao fenômeno de histerese (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

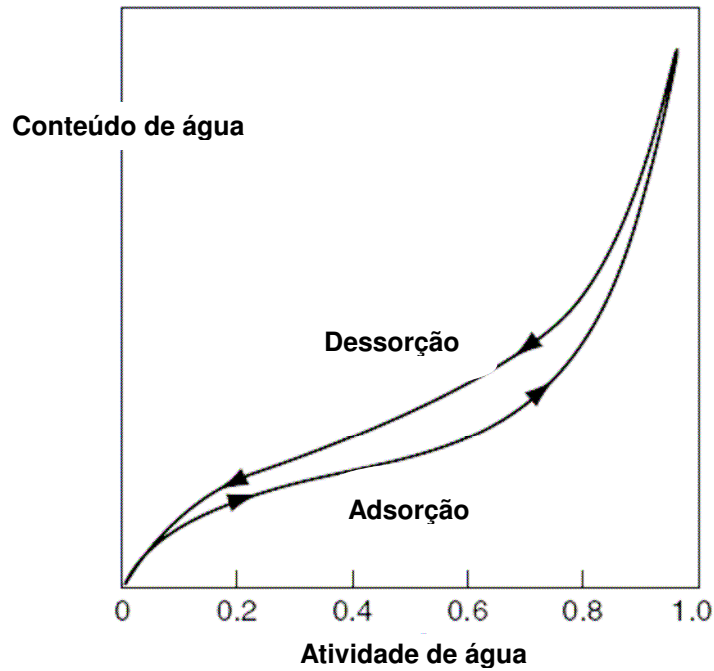


Figura 1.9: Fenômeno de histerese.
(Fonte: Fennema, 2000)

A histerese pode ser explicada como efeito da condensação de água nos capilares. Segundo a teoria de Labuza (1968), conhecida como *Ink-bottle Theory*, assume-se que os capilares possuem pescoços estreitos e corpos largos (representação esquemática apresentada na Figura 1.9). Durante a adsorção o capilar não será completamente preenchido até que um alto valor de atividade de água seja atingido (o que corresponde ao maior raio r^* na Figura 1.10). Já o processo de esvaziamento, que ocorre na dessorção é controlado pelo raio menor r , portanto, este processo apresenta menores valores de atividade de água.

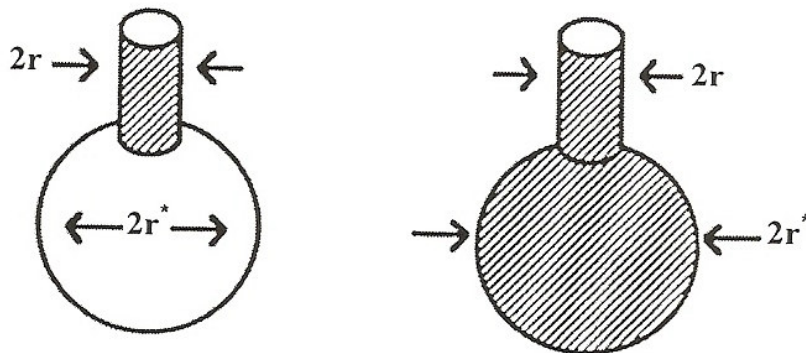


Figura 1.10: Representação esquemática dos capilares pela teoria de Labuza
(Fonte: Labuza, 1968)

Os métodos utilizados na determinação da atividade de água (para construção das isotermas de sorção de umidade) em produtos agrícolas podem ser classificados em: (a) método gravimétrico, onde o material é colocado em equilíbrio com ar a uma determinada temperatura e umidade relativa e a umidade do material é medida e, (b) aqueles em que ar é colocado em equilíbrio com o material a uma determinada temperatura e a umidade relativa do ar é medida. Rao & Pfof (1978) concluíram que estes últimos são mais simples e mais rápidos, mas o método gravimétrico foi recomendado como método padrão (Speiss & Wolf, 1987).

1.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E TEORIA COMPENSATÓRIA

As propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água no alimento com a sua pressão parcial na fase gasosa em equilíbrio, que é fundamental na análise dos fenômenos de transporte de calor e massa durante a desidratação. Elas determinam o ponto final até o qual o alimento pode ser desidratado de forma a obter um produto estável, com uma umidade ótima e a quantidade mínima de energia requerida para remover uma determinada quantidade de água do alimento (Al-Muhtaseb et al., 2004b).

A entalpia diferencial (ou calor de sorção) proporciona uma medida da força da ligação água-sólido. Um procedimento computacional rápido, comumente utilizado para a sua determinação, é a aplicação da equação de Clausius-Clapeyron às isotermas de sorção para uma umidade constante (McMinn & Magee, 2003).

O conhecimento da magnitude da entalpia diferencial (Δh), a uma determinada umidade, fornece uma indicação do estado da água adsorvida e, portanto, uma medida da estabilidade física, química e microbiológica em determinadas condições de estocagem. Além disso, a variação da entalpia diferencial com o conteúdo de umidade e a magnitude relativa do calor de vaporização da água pura proporcionam dados para o cálculo do consumo de energia e subsequente projeto de equipamentos de secagem (McMinn & Magee, 2003).

A entropia diferencial (Δs) de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis num nível de energia específico (Madamba et al., 1996).

Em geral, os trabalhos mais recentes descrevem as propriedades termodinâmicas a partir das isotermas. Características termodinâmicas de feijão de soja (Aviara et al., 2004), sementes de sesamo (Aviara et al., 2002), sementes de melão e cassava (Aviara & Ajibola, 2002), batata doce (Fasina, 2005) e amidos (Al-Muhtaseb et al., 2004b), entre outros, têm sido descritas nos últimos anos.

A teoria compensatória é utilizada para avaliar fenômenos físicos e químicos como reações de sorção. A teoria estabelece que, para minimizar mudanças na energia livre devida a estes fenômenos, acontece compensação (pela mudança de Δh ou ΔS) a partir da natureza da interação entre o soluto e o solvente causando a reação e, portanto, a relação entre a entalpia e a entropia para uma reação específica é linear (Fasina, 2005).

A compensação entálpica-entrópica tem sido um efeito amplamente observado em processos físicos, biológicos, químicos e bioquímicos. Nestes processos foi observado que a medida em que uma condição muda (como pH, composição do solvente, atividade de água, etc), a entalpia e a entropia mudam concomitantemente. Uma interação intermolecular forte ou ligação (relacionada com a entalpia) levará a uma grande redução da liberdade configuracional e, portanto, uma ordem maior do sistema (relacionada à entropia), podendo esta ser a causa da compensação entálpica-entrópica (Moyano & Zúñiga, 2004).

Quando uma relação linear é obtida entre a entalpia e a entropia, a temperatura isocinética (T_β) é calculada como a inclinação da reta. Esta temperatura é aquela na qual a taxa é a mesma para todas as reações (Labuza, 1980).

A compensação entálpica-entrópica tem sido avaliada por exemplo no escurecimento de batatas durante a fritagem (Moyano & Zúñiga, 2004), escurecimento de alho (Madamba et al., 1994), entre outros.

1.5 DESIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

A desidratação de alimentos é uma das operações unitárias mais relevantes e desafiadoras no processamento de alimentos, assim como um tópico de contínuo interesse nas pesquisas em alimentos. O objetivo principal da desidratação é prolongar a vida de prateleira dos alimentos através da redução

da atividade de água. Além disso, a redução no peso e no tamanho do alimento diminui os custos de transporte e armazenamento.

1.5.1 Curvas de secagem

A secagem é definida como a aplicação de calor sob condições controladas para remover, por evaporação, a maioria da água presente normalmente num alimento (ou, no caso da liofilização, por sublimação). Para alguns tipos de alimento, a secagem provê um produto conveniente para o consumidor, ou ingredientes mais facilmente controláveis para os processadores de alimentos. No entanto, ela causa uma mudança tanto na qualidade sensorial quanto no valor nutricional do alimento. O desenho e a operação do equipamento de secagem devem minimizar estas mudanças através da seleção de condições apropriadas de desidratação (Fellows, 2006). As operações de pós-secagem, embalagem e armazenamento devem ser consideradas, pois a luz, a atmosfera e a temperatura de armazenagem afetam a estabilidade dos alimentos desidratados.

Quando um alimento é colocado em um secador, existem basicamente três períodos que podem ser distinguidos. A Figura 1.11 mostra as curvas típicas de secagem de um alimento, considerando que a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem são constantes e que todo o calor é fornecido por convecção para a superfície do alimento. Nesta figura podem ser distinguidas as três fases citadas a seguir (Fellows, 2000).

Fase A-B) Período de estabilização no qual as condições da superfície do alimento equilibra-se com as do ar de secagem. Em geral, esta fase constitui a proporção negligenciável do ciclo de secagem.

Fase B-C) Período de taxa constante de secagem no qual a água se movimenta do interior do alimento na mesma taxa em que é evaporada da superfície, que permanece úmida e numa temperatura próxima á de bulbo úmido do ar. Este período continua até que um teor de umidade crítico (X_c) é alcançado.

Fase C-D) Período de taxa decrescente de secagem no qual a taxa de secagem decresce lentamente até se aproximar de zero no teor de umidade de equilíbrio (quando a pressão de vapor no

alimento fica em equilíbrio com a pressão de vapor do ar de secagem). Neste período, a taxa de movimento de água do interior para a superfície do alimento torna-se menor do que a taxa na qual a água evapora para o ar circundante. Neste período a transferência de massa é dada por difusão ou capilaridade.

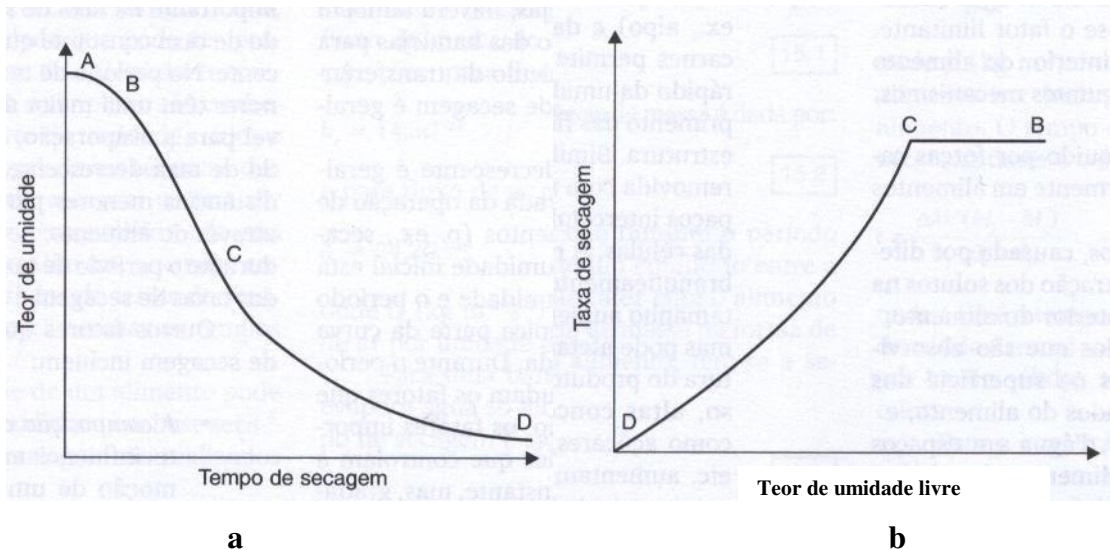


Figura 1.11: Curvas de secagem de um alimento:

a) teor de umidade em base seca em função do tempo, b) taxa de secagem em função do teor de umidade livre (Fonte: Fellows, 2006).

Durante o decorrer da secagem ocorrem mudanças nos alimentos, podendo-se citar: endurecimento superficial, movimento de sólidos solúveis, retração, gelatinização do amido, amolecimento de componentes termoplásticos, mudanças do estado cristalino ao amorfo, escurecimento não-enzimático, perda de substâncias aromáticas voláteis, diminuição da capacidade de retenção de água, mudanças de textura, perdas do valor nutritivo e mudanças de cor (Fellows, 2006).

A teoria da secagem foi pioneiramente descrita por Lewis em 1921, e está baseada na lei de resfriamento de Newton sendo bastante utilizada para explicar a transferência de massa em camada delgada:

$$X_R = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-k.t) \quad (2.5)$$

onde X_R é a umidade livre adimensional, X , X_0 e X_e , são os conteúdos de umidade no tempo t , umidade inicial e de equilíbrio (expressos em base seca), respectivamente, e, k é a constante de secagem. Cabe ressaltar que considera-se a umidade inicial X_0 só se o alimento não possui período de taxa de secagem constante, caso contrário deveria se considerada a umidade crítica (X_c) e não X_0 .

Posteriormente, Page (1949) sugeriu um modelo exponencial empírico adicionando um expoente n :

$$X_R = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-k.t^n) \quad (2.6)$$

Estas equações são válidas para o período de taxa de secagem decrescente. Diversos modelos exponenciais empíricos foram surgindo e testados por diversos pesquisadores. Os mais comuns, e que serão utilizados neste trabalho, são mostrados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Modelos empíricos de curvas de secagem para período de taxa decrescente.

Nome da equação	Equação	Referência
Lewis	$X_R = \exp(-k.t)$	Lewis (1921)
Henderson and Pabis	$X_R = a.\exp(-k.t)$	Henderson and Pabis (1961)
Modified Henderson and Pabis	$X_R = a.\exp(-k.t) + b.\exp(-g.t) + c.\exp(-h.t)$	
Logarithmic	$X_R = a.\exp(-k.t) + c$	Togrul and Pehlivan (2004)
Two-term exponential	$X_R = a_1.\exp(-k_1.t) + a_2.\exp(-k_2.t)$	Saraf-Eldeen et al. (1980)
Page	$X_R = \exp(-k.t^n)$	Page (1949)
Modified Page	$X_R = a.\exp(-(k.t^n))$	Wang and Singh (1978)
Overhults	$X_R = \exp(-(k.t)^n)$	Overhults et al. (1973)
Wang and Singh	$X_R = 1 + a_1.t + a_2.t^2$	Wang and Singh (1978)
Thompson	$t = a.\ln X_R + b.(\ln X_R)^2$	Thompson et al. (1968)

X_R , umidade livre adimensional; t , tempo.

Diversos estudos têm sido realizados no que se refere ao estudo da cinética secagem de alimentos por convecção. Leeratanarak et al. (2005) estudaram a cinética de secagem de batatas chips, avaliando os efeitos do branqueamento e da temperatura de secagem na cinética e em atributos de qualidade. Quanto maiores os tempos de branqueamento e menores as temperaturas de secagem foi melhor a retenção de cor e menor o grau de escurecimento. A cinética de secagem por convecção de couve (*Brassica oleracea*) foi estudada por Mwithiga & Olwal (2005), avaliando a influência da temperatura e da espessura da amostra. Como esperado, a taxa de secagem aumentou com o aumento da temperatura e diminuiu com o aumento da espessura da amostra. O modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados quando comparado com os modelos de Newton, Henderson & Pabis e Page modificado. A avaliação de modelos para simular as cinéticas de secagem de kiwi foi realizada por Simal et al. (2005). Foram avaliados dois modelos empíricos (de Page e exponencial) e o modelo de difusão resolvido pelo método de separação de variáveis. As cinéticas de secagem apresentaram apenas um período de taxa decrescente. A solução analítica para a transferência de massa considerando encolhimento para modelar a cinética de secagem de alimentos foi estudada por Hernández et al. (2000). O modelo foi avaliado através do ajuste de dados experimentais utilizando manga (placas de 4 cm²) e paralelepípedos de cassava com diferentes espessuras.

Para alimentos com alto teor de amido, como é o caso do pinhão, foram realizados diversos estudos. O efeito do cozimento na secagem de *tarhana* (um alimento fermentado típico turco composto de uma mistura de farinha de trigo e iogurte) foi avaliado por Ibanoglu & Maskan (2002). Observou-se que o cozimento acelerou o processo de secagem possivelmente devido ao aumento da porosidade pela gelatinização do amido. No entanto, segundo Mate et al. (1998) a gelatinização do amido pode afetar a estrutura celular e aumentar a resistência interna à transferência de massa (umidade) resultando numa difusividade menor. Leeratanarak et al. (2006) compararam diferentes tempos de branqueamento para a secagem de batata (um produto com alto teor de amido) verificando este efeito. Ao estudar a cinética de secagem em amidos de milho hidratados e gelatinizados Uzman & Sahbaz (2000) verificaram que a gelatinização do amido reduz significativamente a difusividade.

1.6 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários de plantas, que podem ser encontrados na dieta em frutas, hortaliças e grãos. Evidências epidemiológicas sugerem que estes compostos têm um efeito de proteção contra doenças degenerativas. A maior parte das características benéficas dos compostos fenólicos foi atribuída a sua atividade antioxidante, que é uma propriedade fundamental e importante para a vida (Rice-Evans et al, 1997).

Plantas e extratos de plantas têm sido utilizados em tratamentos e remédios tradicionais a base de ervas durante séculos. Recentemente, houve um interesse renovado em metabólitos secundários de plantas devido ao seu efeito preventivo de doenças crônicas como as cardiovasculares e o câncer. Portanto, o isolamento, a identificação e a quantificação de fitoquímicos em alimentos e a avaliação do seu potencial benéfico para a saúde têm sido motivo de estudos. No entanto, estudos *in vitro* e em animais mostraram que a ação de algumas dessas substâncias pode ser alcançada em doses muito maiores daquelas obtidas ao ingerir essas plantas (Rowland, 1999). A extração e purificação de fitoquímicos de fontes naturais é necessária já que estes compostos fitoativos são freqüentemente utilizados no preparo de suplementos dietéticos, nutracêuticos, ingredientes alimentícios funcionais, aditivos em alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (Gao & Mazza, 1996).

Além disso, os antioxidantes são compostos que, quando adicionados aos alimentos, podem aumentar a vida de prateleira ao retardar o processo da peroxidação dos lipídios, que é uma das principais causas de deterioração de alimentos durante o processamento e o armazenamento. Antioxidantes sintéticos como o hidroxianisol butilado (BHA) e o hidroxitolueno butilado (BHT) têm sido utilizados como antioxidantes desde o início do século XX. No entanto, foram impostas restrições ao uso destas substâncias devido à sua carcinogenicidade. Portanto, há uma necessidade de identificar fontes naturais e seguras de antioxidantes para alimentos, sendo que a procura por novos antioxidantes naturais, especialmente de origem vegetal, tem crescido notavelmente nos últimos anos (Goli et al, 2005; Zainol et. al, 2003).

Estruturalmente, os compostos fenólicos compreendem um anel aromático, com um ou mais substituintes hidroxil e vão de moléculas simples a compostos poliméricos complexos. Apesar da

diversidade estrutural, o grupo destes compostos é geralmente chamado como polifenóis, podendo ser classificados em diversas classes, como mostrado na Tabela 1.4. Destes, os ácidos fenólicos (Figura 1.12), flavonoides (Figura 1.13) e taninos são vistos como os principais compostos fenólicos da dieta. A atividade antioxidante destes compostos é devida a sua habilidade de captar radicais livres, doar átomos de hidrogênio ou elétrons ou quelar cátions metálicos (Balasundram et al., 2006).

Tabela 1.4: Classes de compostos fenólicos em plantas.

Classe	Fórmula
Fenólicos simples, benzoquinonas	C_6
Ácidos hidroxibenzoicos	C_6-C_1
Acetofenonas, ácidos fenilacéticos	C_6-C_2
Ácidos hidroxicianímicos, fenilpropanóis (comarins, isocomarins, cromonas, cromenes)	C_6-C_3
Naftoquinonas	C_6-C_4
Xantonas	$C_6-C_1-C_6$
Stilbenes, antraquinonas	$C_6-C_2-C_6$
Flavonóides, isoflavonóides	$C_6-C_3-C_6$
Lingans, neolignans	$(C_6-C_3)_2$
Biflavonoides	$(C_6-C_3-C_6)_2$
Ligninas	$(C_6-C_3)_n$
Taninos condensados (proantocianidinas ou flavolanas)	$(C_6-C_3-C_6)_n$

(Fonte: Balasundram et al., 2006).

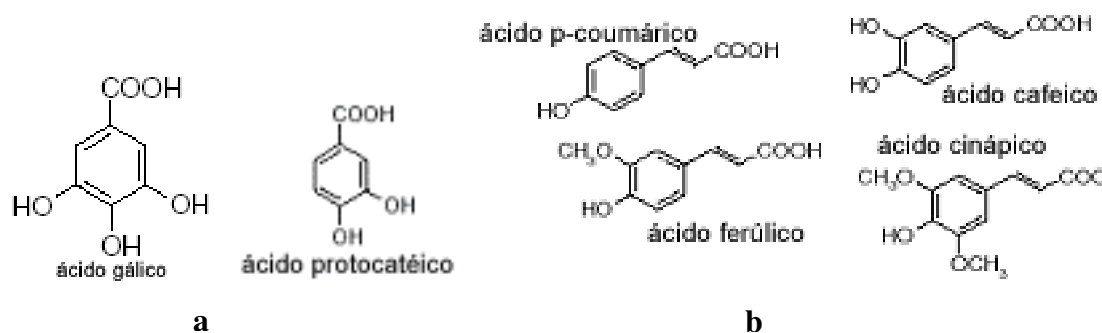


Figura 1.12: Exemplos de estruturas de a) ácidos hidroxibenzoicos e, b) ácidos hidroxicianímicos

(Fonte: Balasundram et al., 2006).

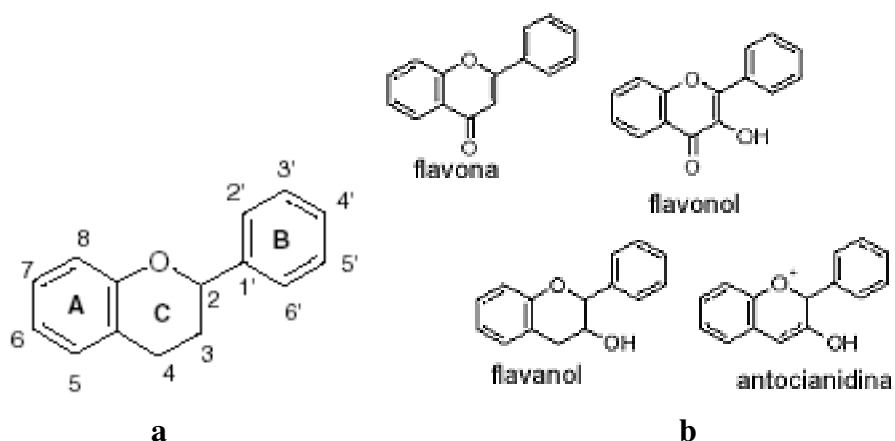


Figura 1.13: a) Estrutura genérica de uma molécula de flavonóide, b) estrutura genérica das maiores classes de flavonóides
(Fonte: Balasundram et al., 2006).

Compostos fenólicos com atividade antioxidante têm sido identificados em diversos subprodutos agrícolas como cascas de arroz, de amêndoas, de pistache, de frutas como cítricos, uvas, maçãs, pêras, pêsego, bananas, entre outros (Balasundram et al., 2006).

1.6.1 Extração

A extração por solventes é freqüentemente utilizada no isolamento de antioxidantes. Na extração, diversos fatores são importantes, como o tipo de solvente, o tempo de extração, a temperatura, a relação solvente/sólidos, a pressão de extração, a agitação, entre outros.

O objetivo no processo de extração é prover o máximo de rendimento de substâncias com a qualidade máxima (concentração dos compostos alvos e poder antioxidante dos extratos) (Spigno et al., 2007). Solvente alcoólicos têm sido comumente empregados para extrair compostos fenólicos de fontes naturais, pois providenciam um alto rendimento apesar de não serem muito seletivos para os fenóis. Misturas de álcoois e água têm sido mais eficientes na extração do que o álcool separadamente (Yilmaz & Toledo, 2006; Pinelo et al., 2005).

Yu et al. (2005) realizaram a extração de compostos fenólicos de casca de amendoim utilizando como solventes etanol, metanol e água, sendo o primeiro deles o mais eficiente. Nepote et al. (2005) testaram diferentes concentrações de etanol para extrair fenólicos do mesmo produto, sendo a concentração de 70% a mais eficiente. Kim et al (2006) também utilizaram etanol 70% como solvente para extrair compostos fenólicos de sementes de uva, avaliando o efeito da temperatura na capacidade antioxidante destes. Este mesmo solvente foi utilizado para a extração a partir de plantas medicinais algerianas (Djeridane et al., 2006). Liyana-Pathirana & Shahidi (2005) otimizaram a extração de compostos fenólicos de trigo através da metodologia de superfície de resposta utilizando como variáveis a composição do solvente (etanol/água), a temperatura e o tempo de extração.

2 CAPÍTULO II - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar características físico-químicas, aspectos tecnológicos e de engenharia relacionados com o processamento e armazenamento do pinhão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as operações preliminares para a armazenamento, comercialização e processamento do pinhão.
- Avaliar a estabilidade e armazenamento do pinhão a 25° C, 5° C e -18° C.
- Avaliar características físico-químicas do pinhão e da farinha de pinhão.
- Determinar isotermas de sorção e propriedades termodinâmicas do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão.
- Estudar a cinética de secagem por convecção do pinhão.
- Estudar a extração de compostos fenólicos da casca de pinhão.

A metodologia empregada e os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em forma de artigos publicados, submetidos ou a serem submetidos em revistas científicas (nos Capítulos III a IX). Resultados complementares serão apresentados no Capítulo X, a discussão geral dos artigos será apresentada no Capítulo XI e as conclusões no Capítulo XII.

3 CAPÍTULO III – Artigo 1: “Vida de prateleira de pinhão cru e operações preliminares”

Artigo a ser submetido na revista *Brazilian Journal of Food Technology*.

Vida de prateleira de pinhão cru e operações preliminares

Florencia Cladera-Olivera¹, Ana Carolina Pettermann², Keiko Wada¹, Caciano Pelayo Zapata Noreña², Ligia Damasceno Ferreira Marczak¹.

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brasil. e-mails: fcladera@yahoo.com, ligia@enq.ufrgs.br, keiko@ufrgs.br

² Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mails: czapatan@ufrgs.br, appetermann@hotmail.com.

Resumo

O pinhão é a semente comestível da *Araucaria angustifolia*, sendo consumido no sul e sudeste do Brasil. Possui excelentes características nutritivas e energéticas, mas a literatura sobre os seus aspectos nutricionais e tecnológicos é escassa. As sementes têm uma atividade de água muito elevada, o que facilita o desenvolvimento de fungos durante a estocagem, dificultando a sua comercialização. Os objetivos deste trabalho são estudar a vida de prateleira do pinhão cru em três temperaturas diferentes (25° C, 5° C e -18° C) e propor operações preliminares a serem realizadas no pinhão a fim de preservar a qualidade da semente comercializada. Foi verificado que o pinhão pode ser armazenado durante cinco dias a temperatura ambiente, três meses sob refrigeração e, pelo menos, durante oito meses sob congelamento, sendo que as características sensoriais permanecem praticamente inalteradas. Um dos principais fatores limitantes na sua vida de prateleira é o desenvolvimento de fungos, que não acontece sob congelamento. Foram propostas as seguintes operações preliminares: recepção, limpeza, seleção, classificação e armazenamento. A consolidação da cadeia produtiva deste produto é importante para o desenvolvimento regional, sendo necessárias pesquisas sobre métodos de conservação e industrialização.

Palavras-chave: Pinhão, *Araucaria angustifolia*, semente, armazenamento, operações preliminares.

Introdução

O pinhão é a semente comestível da árvore *Araucaria angustifolia* (*Araucaria brasiliense*), que pertence à família Araucariaceae, sendo uma das principais espécies de conífera nativa brasileira de importância econômica. A sua distribuição geográfica inclui a Argentina e o Brasil, onde se concentra nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Zandavalli et al., 2004).

O pinhão é atualmente consumido após cozimento e posterior descascagem. Segundo Cordenunsi et al. (2004), as sementes podem ser consideradas como fonte de amido, fibra dietética, magnésio e cobre e, o consumo de pinhão apresenta um baixo índice glicêmico.

Segundo dos Santos et al. (2002), a sazonalidade associada ao elevado grau de perecibilidade restringe a comercialização do produto principalmente aos meses de março a junho. Cabe ressaltar que o IBAMA, através da Portaria Normativa DC 20, autoriza a coleta, transporte e comercialização do pinhão somente a partir do dia 15 de abril, com o objetivo de proteger as sementes para a produção de mudas e conseqüente preservação da espécie. O término da coleta é determinado praticamente pelos próprios coletores, a partir do momento que observam que existem poucos pinhões (Silveira et al., 2007).

Por possuir uma umidade e uma atividade de água muito altas o tempo de armazenamento do pinhão é baixo, facilmente a semente inicia seu processo de brotamento e ocorre ataque microbiológico (Kramer et al., 2001) o que dificulta a sua comercialização. O sistema de coleta realizado hoje ainda é manual. A coleta pode ser realizada subindo na árvore e derrubando as pinhas (prática muito arriscada mas ainda praticada por alguns coletores), derrubada das pinhas através de varas de bambu feita à partir do chão ou podem ser recolhidas as pinhas ou sementes que já se encontram no chão após caída devido à própria maturação (Silveira et al., 2007; Santos et. Al, 2002). As pinhas são posteriormente debulhadas utilizando ferramentas simples, como porretes. Não existe atualmente um sistema de limpeza, seleção e classificação dos pinhões, sendo comercializados os pinhões junto com a semente infestada por larvas, fungos, com falhas, poeira ou terra e demais impurezas. Além disso, as sementes apresentam tamanhos diferentes. A venda é feita a granel ou em sacas de 50 ou 10 kg. Algumas vezes o pinhão é estocado a temperaturas de refrigeração e/ou congelamento; no entanto, quando é colocado em exposição ao público é deixado a temperatura ambiente. Isto faz com que os grãos ganhem umidade rapidamente do ambiente.

Apesar de sua importância regional como alimento e fonte de renda alternativa para muitas famílias de agricultores no sul do Brasil, esta atividade não tem merecido estudos de impacto

ecológico, econômico ou social (Silveira et al., 2007) e pouca atenção tem sido dada a pesquisas sobre os vários aspectos que envolvem seu consumo (Santos et al., 2002). Há pouco ou nenhum estudo sobre a estocagem do pinhão ou seu processamento, conseqüentemente, o pinhão não é encontrado após a safra (Kramer et al., 2001). No que se refere ao armazenamento de pinhão, têm sido reportadas trabalhos sobre as suas isoterms de dessecção (Cladera-Olivera et al., 2008). No entanto, não têm sido relatados estudos referentes à vida de prateleira do pinhão. Segundo Santos et. al. (2002), para que o consumo e a produção de pinhão se desenvolva, estendendo este hábito alimentar para outras regiões e países, faz-se necessário pesquisas sobre o desenvolvimento de técnicas de conservação e industrialização disponibilizando-o nas demais estações do ano.

Os objetivos deste trabalho são: 1) estudar a vida de prateleira do pinhão cru em diferentes condições (25, 5 e -18° C) e 2) propor um fluxograma de operações preliminares a serem realizadas no pinhão a fim de preservar a qualidade da semente comercializada.

Material e Métodos

Matéria prima e estocagem

O pinhão utilizado foi adquirido em mercado local (Porto Alegre, RS), lavado com abundante água corrente para a retirada das sujeiras, seco a temperatura ambiente durante 24 horas, selecionado e embalado em sacos de polietileno de alta densidade, fechados hermeticamente, contendo 400 g de pinhão. Os sacos foram armazenados em três condições diferentes: $25 \pm 1^{\circ}$ C em estufa (temperatura ambiente), $5 \pm 2^{\circ}$ C em geladeira (refrigeração) e $-18 \pm 2^{\circ}$ C em freezer (congelamento), sem controle de umidade relativa. Foi realizado o estudo de vida de prateleira durante dois meses para o pinhão armazenado a 25° C e durante oito meses para o pinhão armazenado a 5° e -18° C. Tais estudos compreenderam avaliações físico-química, microbiológica e sensorial, realizadas em diferentes intervalos de tempo. Os pinhões foram armazenados com a casca, mas as análises foram realizadas no endosperma.

Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas foram: atividade de água, umidade, pH e acidez. Para as análises, as cascas foram retiradas manualmente (junto com a pele interna que cobre superficialmente o endosperma) e a semente foi triturada em um mini processador (Black & Decker, Uberaba, MG,

Brasil). A atividade de água foi medida diretamente em medidor de atividade de água a 25°C (*AquaLab 3TE*-Decagon, Pullman, WA, USA). A umidade foi determinada por perda de peso em estufa (Biomatic 303, Porto Alegre, RS, Brasil) a 105° C até peso constante. Para medir o pH, 75 mL de água destilada recentemente fervida e resfriada a temperatura ambiente foram adicionados a 10 g de amostra homogeneizando manualmente de 10 em 10 min durante 1 h. Posteriormente, o pH foi medido utilizando um pH-metro digital (Quimis Q-400M, São Paulo, SP, Brasil). A acidez total foi determinada por meio de titulação com hidróxido de sódio 0,1N utilizando fenolftaleína como indicador (método 942.15, AOAC, 1990). As análises foram realizadas em duplicata e os resultados expressos como o valor médio \pm desvio padrão, em porcentagem e em base seca (bs).

Análises microbiológicas

Para a realização das análises microbiológicas, a casca dos pinhões foi rapidamente flambada externamente e as sementes foram descascadas com uma faca estéril e cortadas em pequenos pedaços. As análises realizadas na semente (endosperma) foram: contagem total de bactérias aeróbias mesófilas, contagem de psicrotróficos e contagem de bolores e leveduras, conforme Silva et al. (1997), expressos em UFC/g.

Análise sensorial

Através de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) foram avaliados os atributos aparência, aroma, sabor e mastigabilidade, utilizando uma escala hedônica de cinco pontos. As análises foram realizadas por oito painelistas, pertencentes a um grupo de vinte degustadores semi-treinados com idades entre 18 e 60 anos. Antes da realização da análise sensorial, os pinhões foram cozidos em autoclave a 120°C durante 50 min, para o qual foram acondicionados em becker de 1L, 400 g de pinhão e 500 mL de água destilada. Posteriormente, os pinhões foram cortados longitudinalmente e descascados, sendo apresentados aos painelistas três metades de diferentes pinhões para avaliação. A Figura 3.1 apresenta a ficha sensorial utilizada.

ANÁLISE SENSORIAL DE PINHÃO

NOME

DATA:/...../.....

Você está recebendo amostras de PINHÃO preparadas de maneira convencional (cocção sob pressão) e sem sal. Prove a amostra circulando a resposta, com relação aos atributos aparência, aroma, sabor e mastigabilidade.

APARÊNCIA: Primeira impressão ao visualizar a amostra

Amostra	345	287	594
1 – Péssima			
2 – Ruim			
3 – Indiferente			
4 – Boa			
5 – Excelente			

AROMA: Sensações olfativas (característico de PINHÃO)

Amostra	345	287	594
1 – Péssimo			
2 – Ruim			
3 – Indiferente			
4 – Bom			
5 – Excelente			

SABOR: Sensações de sabor (característico de PINHÃO)

Amostra	345	287	594
1 – Péssimo			
2 – Ruim			
3 – Indiferente			
4 – Bom			
5 – Excelente			

MASTIGABILIDADE: Parâmetros mecânicos (grau de dureza ao mastigar a amostra)

Amostra	345	287	594
1 – Muito duro			
2 – Duro			
3 – Indiferente			
4 – Macio			
5 – Muito macio			

Figura 3.1: Ficha sensorial utilizada.

Análise estatística

Os resultados obtidos nos testes sensoriais foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os resultados obtidos nas análises físico-químicas e microbiológicas durante o período de estocagem foram obtidas médias e desvios-padrão (EXCEL, 2000).

Resultados e Discussão

Estudo de vida de prateleira

O pinhão utilizado possuía uma umidade inicial de $91,77 \pm 0,05$ % (bs), aw de $0,984 \pm 0,005$, pH de $7,0 \pm 0,2$, acidez de $0,93 \pm 0,01$ mL NaOH 0,1N/g. As análises microbiológicas indicaram que a semente não contém nenhuma bactéria ou fungo quando a casca estava intacta.

Análises físico-químicas

A Figura 3.2 apresenta a variação da umidade durante o armazenamento do pinhão nas diferentes condições. Pode-se observar que houve pequenas flutuações do conteúdo de umidade nas diferentes condições de armazenamento. Os valores de umidade obtidos para o pinhão armazenado a temperatura ambiente mantiveram-se em torno de 102% (bs), enquanto que, os valores obtidos para o pinhão armazenado sob refrigeração e congelamento mantiveram-se próximos a 92% (bs).

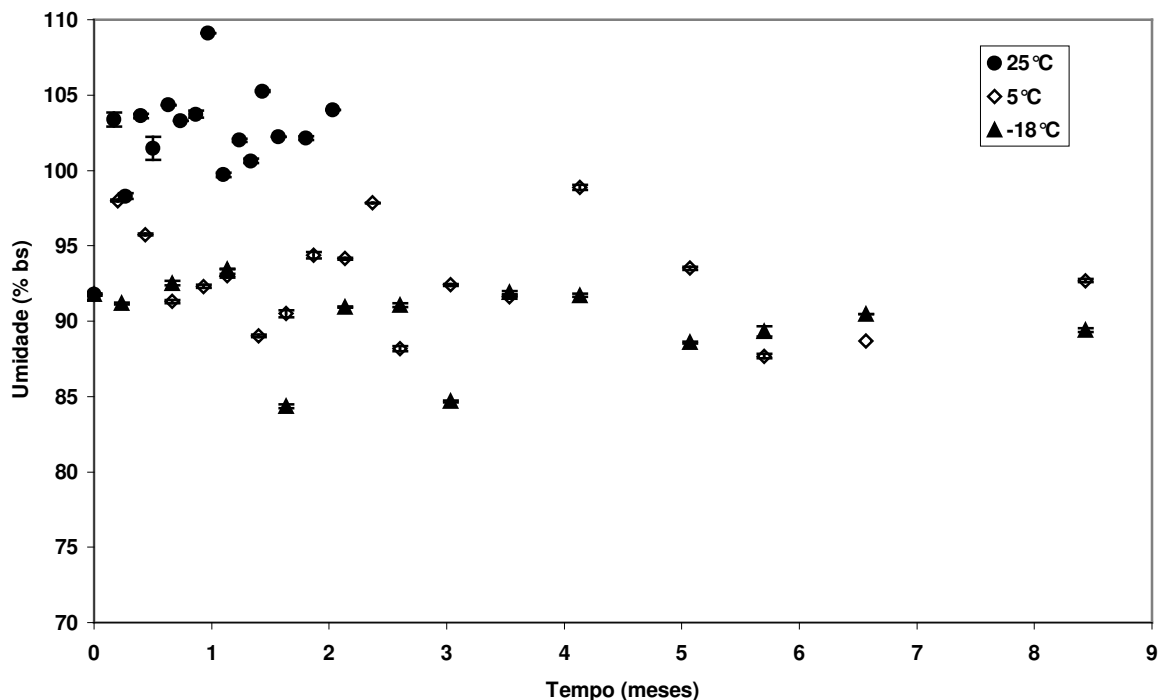


Figura 3.2: Variação de umidade (bs) durante armazenamento de pinhão (●) a 25° C, (◇) a 5° C, (▲) a -18° C. (Desvio padrão máximo = 0,5).

Não houve mudanças significativas da atividade de água durante a estocagem nas diferentes condições. A atividade de água do pinhão armazenado a temperatura ambiente apresentou valores de $0,988 \pm 0,003$ durante todo o período de estocagem; o armazenado sob refrigeração de $0,986 \pm 0,002$ e o armazenado sob congelamento de $0,988 \pm 0,002$. Isto indica que a atividade de água durante o armazenamento do pinhão nestas condições não apresenta alterações.

Os resultados obtidos para o pH do pinhão durante a estocagem são mostrados na Figura 3.3. Pode ser observado que o pH apresentou uma leve tendência à queda durante o armazenamento nas diferentes condições, sendo que o pH final foi aproximadamente o mesmo, não havendo diferença significativa ($p < 0,05$) da temperatura de estocagem. O pH final das amostras foi de aproximadamente 6,4.

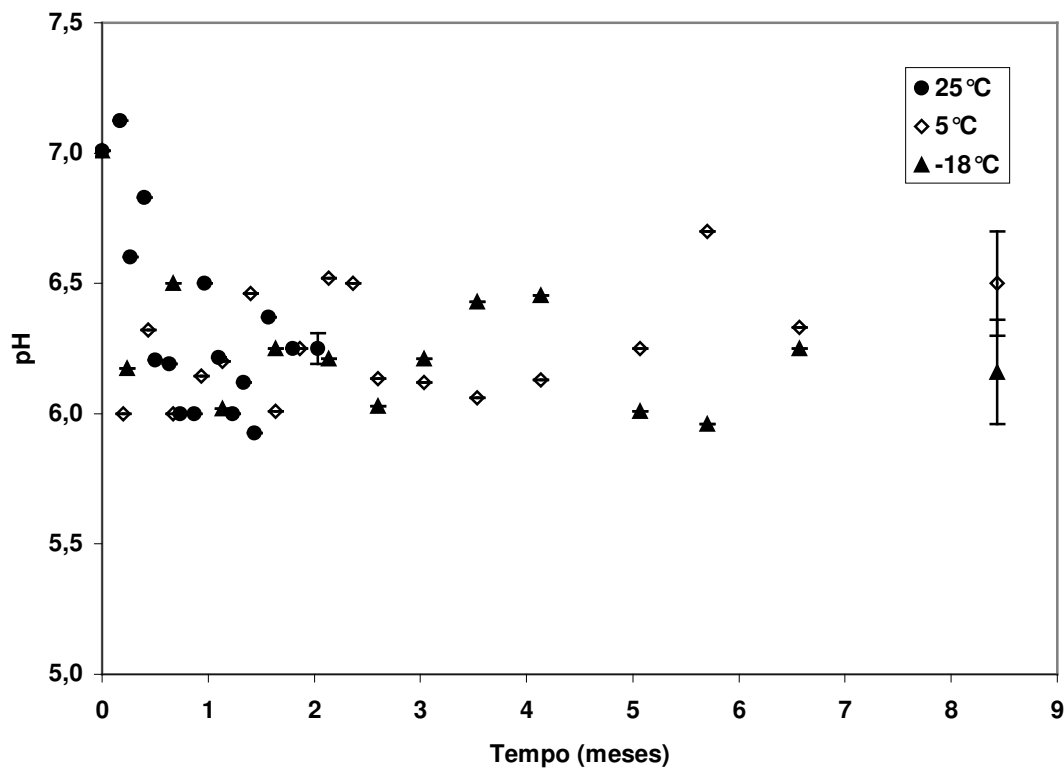


Figura 3.3: Variação de pH durante armazenamento de pinhão armazenado (●) a 25° C, (◇) a 5° C, (▲) a -18° C, mostrando o desvio padrão do último ponto em cada temperatura. (Desvio padrão máximo = 0,6)

Os resultados obtidos para a acidez do pinhão durante a estocagem são apresentados na Figura 3.4. Houve uma leve tendência ao aumento da acidez durante a estocagem do pinhão sob refrigeração e congelamento, condizente com a tendência de diminuição do pH.

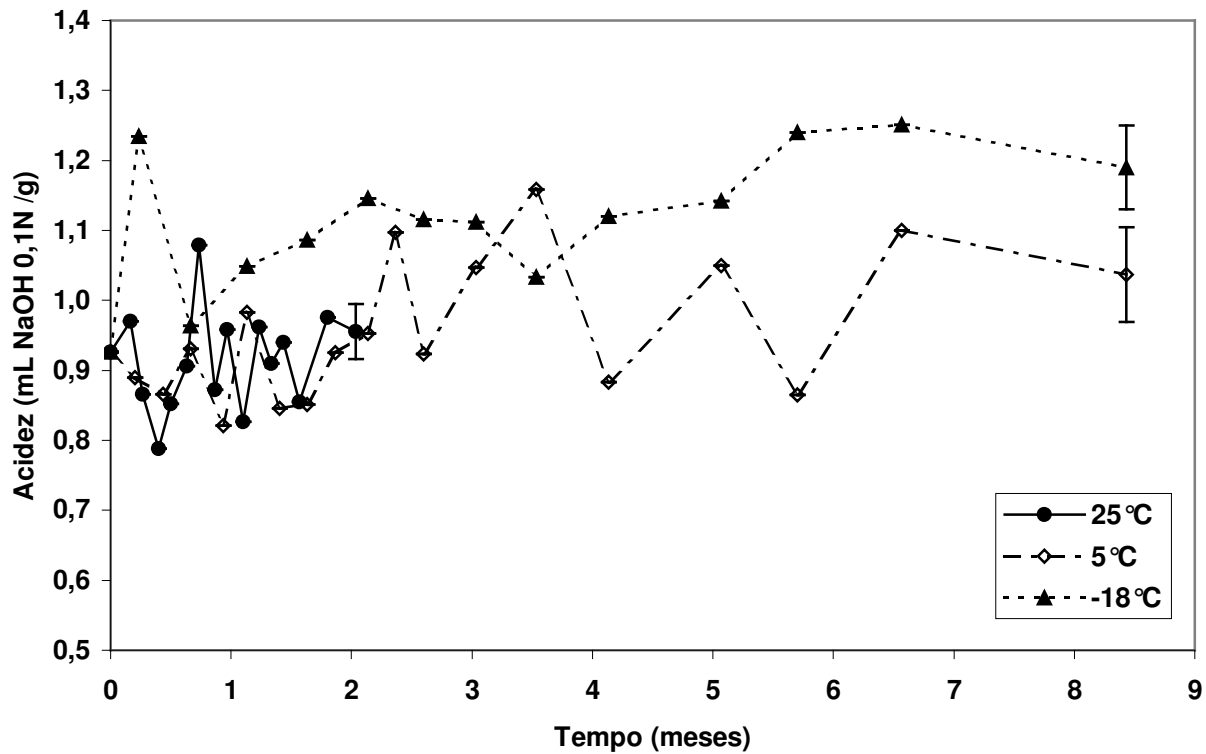


Figura 3.4: Variação de acidez durante armazenamento de pinhão armazenado (●) a 25° C, (◇) a 5° C, (▲) a -18° C, mostrando o desvio padrão do último ponto em cada temperatura. (Desvio padrão máximo = 0,2)

Análises microbiológicas

Os resultados das análises microbiológicas do pinhão armazenado a temperatura ambiente são apresentados na Tabela 3.1. Observa-se que, nos primeiros dias de estocagem o pinhão apresenta contaminação por bolores e leveduras e, a partir do trigéssimo sétimo dia, apresenta contaminação bacteriana. Além disso, foram detectados pinhões brotados a partir do quinto dia de armazenamento.

Tabela 3.1: Resultados obtidos nas análises microbiológicas do endosperma da semente armazenada a temperatura ambiente.

Dia	Meses	Mesófilos (UFC/g)	Bolores e Leveduras (UFC/g)	Psicrotróficos (UFC/g)
0	0,00	0	0	0
5	0,17	0	$5,00 \times 10^2$	0
8	0,27	0	0	0
12	0,40	0	$3,33 \times 10^3$	0
15	0,50	0	$2,00 \times 10^3$	0
19	0,63	0	$1,33 \times 10^3$	0
22	0,73	0	$5,83 \times 10^3$	0
26	0,87	0	$1,97 \times 10^4$	0
29	0,97	0	$3,33 \times 10^3$	0
33	1,10	0	$1,67 \times 10^3$	0
37	1,23	$2,00 \times 10^6$	$1,52 \times 10^6$	$8,67 \times 10^3$
40	1,33	$1,62 \times 10^4$	$9,83 \times 10^4$	0
43	1,43	$1,83 \times 10^3$	$1,17 \times 10^4$	0
47	1,57	$5,00 \times 10^5$	$1,30 \times 10^5$	$1,88 \times 10^4$
54	1,80	$2,00 \times 10^6$	$1,03 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$
61	2,03	$1,70 \times 10^7$	$2,50 \times 10^7$	$1,20 \times 10^6$

A semente armazenada sob refrigeração não apresentou crescimento bacteriano (mesófilos ou psicrotróficos) durante os 253 dias de estocagem. Porém, apresentou uma contagem entre $1,50 \times 10^3$ e $6,67 \times 10^3$ UFC/g de bolores e leveduras nos dias 28, 78 e 253. Também foi observada a presença de sementes brotadas a partir do 3^o mês de armazenamento.

O pinhão estocado sob congelamento não apresentou nenhum tipo de crescimento microbiano durante os 253 dias de estocagem. Também não foram detectados pinhões brotados.

É importante destacar que a atividade de água da casca do pinhão é relativamente baixa (aproximadamente 0,7), mas quando o pinhão é armazenado a temperatura ambiente ou de refrigeração, a respiração continua acontecendo, provocando um aumento na umidade relativa entorno da semente. Quando esta umidade não é retirada, aumenta a atividade de água da casca possibilitando o rápido

crescimento de fungos. Este fato aconteceu neste estudo pois os pinhões foram armazenados em sacos hermeticamente fechados.

Análise sensorial

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados obtidos na análise sensorial do pinhão nas diferentes condições de armazenamento. A análise sensorial do pinhão armazenado a temperatura ambiente foi realizada nos dias 0, 7, 15, 28 e 41. Não houve diferenças significativas ($p < 0,05$) em nenhum dos atributos durante a estocagem, comparando os diferentes dias nesta condição.

Os mesmos resultados foram obtidos para o pinhão armazenado sob refrigeração, analisado nos dias 0, 7, 15, 28, 41, 62, 106, 132, 162, 197; ou seja, as características sensoriais do pinhão não são alteradas ao longo de 6,5 meses sob refrigeração (Tabela 3.2).

O pinhão armazenado sob congelamento foi analisado nos dias 0, 7, 28, 41, 62, 106, 132, 162, 197 e 253. Também não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) em nenhum dos atributos durante a estocagem, ou seja, as características do pinhão não são alteradas ao longo de 8 meses de armazenamento sob congelamento (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Resultados obtidos na análise sensorial.

Atributos	Aparência			Aroma			Sabor			Mastigabilidade		
	T amb	T ref	T cong	T amb	T ref	T cong	T amb	T ref	T cong	T amb	T ref	T cong
0		4,38			4,38			4,25			3,63	
7	4,13 ^{Aa}	3,88 ^{Aa}	4,25 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	2,75 ^{Ab}
15	4,25 ^{Aa}	3,88 ^{Aa}	-	3,88 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	-	4,13 ^{Aa}	4,38 ^{Aa}	-	4,13 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	-
28	3,50 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	3,88 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	4,25 ^{Aa}	3,25 ^{Ab}	3,25 ^{Ab}
41	4,00 ^{Aa}	3,88 ^{Aa}	4,25 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	3,50 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	3,50 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}
62	-	4,38 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	-	4,00 ^{Aa}	3,75 ^{Aa}	-	3,63 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}	-	3,63 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}
106	-	4,00 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	-	4,38 ^{Aa}	3,50 ^{Ab}	-	3,75 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	-	3,63 ^{Aa}	3,13 ^{Aa}
132	-	4,25 ^{Aa}	3,88 ^{Aa}	-	3,63 ^{Aa}	4,13 ^{Aa}	-	4,13 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	-	4,00 ^{Aa}	2,88 ^{Ab}
162	-	3,50 ^{Aa}	3,50 ^{Aa}	-	3,88 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	-	3,75 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}	-	3,88 ^{Aa}	3,13 ^{Aa}
197	-	4,00 ^{Aa}	3,50 ^{Aa}	-	3,88 ^{Aa}	3,38 ^{Aa}	-	4,00 ^{Aa}	3,63 ^{Aa}	-	3,88 ^{Aa}	4,00 ^{Aa}
253	-	-	3,63 ^A	-	-	3,50 ^A	-	-	3,75 ^A	-	-	3,63 ^A

médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha para um mesmo atributo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

:- não testado.

No entanto, quando comparadas as temperaturas de estocagem foram observadas algumas diferenças significativas. Assim, para o atributo aroma, existiu diferença significativa apenas no dia 106, ao comparar o pinhão armazenado sob refrigeração e sob congelamento, sendo que o primeiro apresentou uma média maior do que o segundo. Para o atributo mastigabilidade, houve diferença significativa ($p < 0,05$) nos dias 7, 28 e 132, podendo-se observar uma média menor para o pinhão armazenado sob congelamento, indicando que este se apresenta mais duro do que o pinhão armazenado a temperatura ambiente ou sob refrigeração. Para os atributos aparência e sabor não houve diferenças significativas em nenhum dos pontos testados entre as amostras armazenadas nas diferentes condições.

Operações preliminares

O pinhão, por possuir alta umidade e atividade de água, facilita o crescimento de fungos durante a estocagem à temperatura ambiente e refrigerado, assim como o aparecimento de brotação. Como mencionado anteriormente, estes fenômenos são perceptíveis nos seus primeiros estágios somente quando descascada a semente. Portanto, para evitar este problema é importante a adoção de boas práticas durante a colheita e minimizar ao máximo o tempo entre a colheita e a estocagem.

A seguir são propostas uma série de operações preliminares (simples e baratas) prévias ao armazenamento e ao processamento do pinhão com o intuito de melhorar as condições de higiene e aumentar a vida de prateleira do produto. O fluxograma é mostrado na Figura 3.5 e as etapas são descritas sucintamente a seguir.

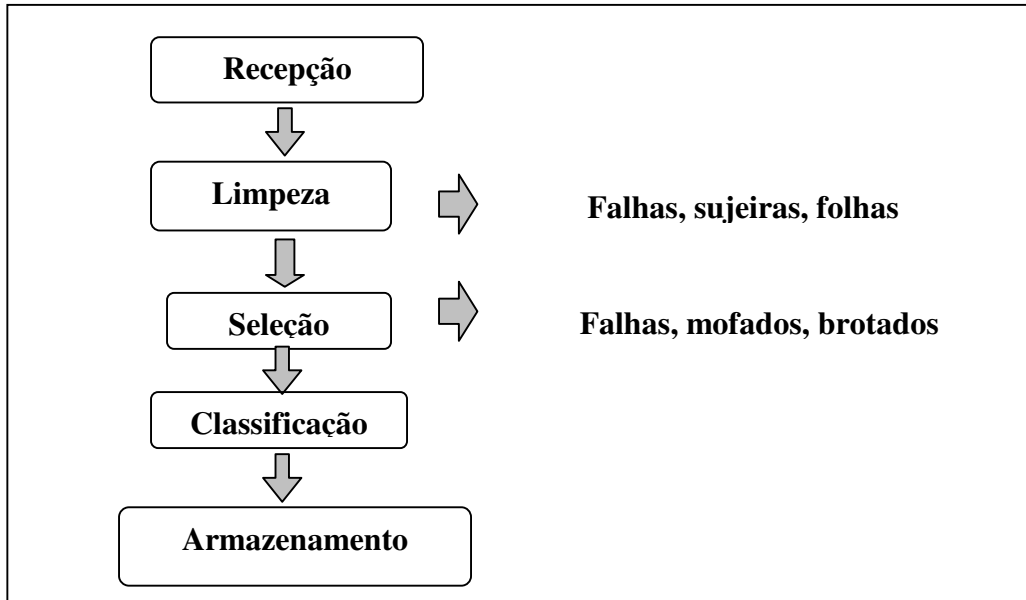


Figura 3.5: Fluxograma de operações preliminares sugeridas para o pinhão.

Recepção: após o recebimento da carga de pinhões, estes devem ser depositados num ambiente limpo, seco e fresco, isolado de animais e insetos, de modo a não aumentar a carga de contaminantes.

Limpeza: o pinhão apresenta-se com poeira, resíduos de semente esfarelada consequência da presença de larvas (Figura 3.6a), com falhas (Figura 3.6b) e eventuais sujeiras, provenientes da produção ou do transporte, como madeira ou pedras pequenas. A limpeza pode ser realizada usando fluxo de ar forçado para separar as partículas de baixa densidade, como poeira e falhas. A retirada do material estranho de alta densidade pode ser realizada através de peneiras vibratórias, em que objetos maiores ou menores que o pinhão são separados. Nesta etapa também devem ser retiradas as sementes brotadas e infestadas por fungos. A limpeza pode também ser realizada com água clorada (200 ppm), sendo necessária uma etapa de secagem. Esta pode ser realizada a temperatura ambiente durante 24 horas ou através de fluxo de ar quente até a secagem superficial da casca, que acontece rapidamente (por exemplo, 40 min a 50° C).

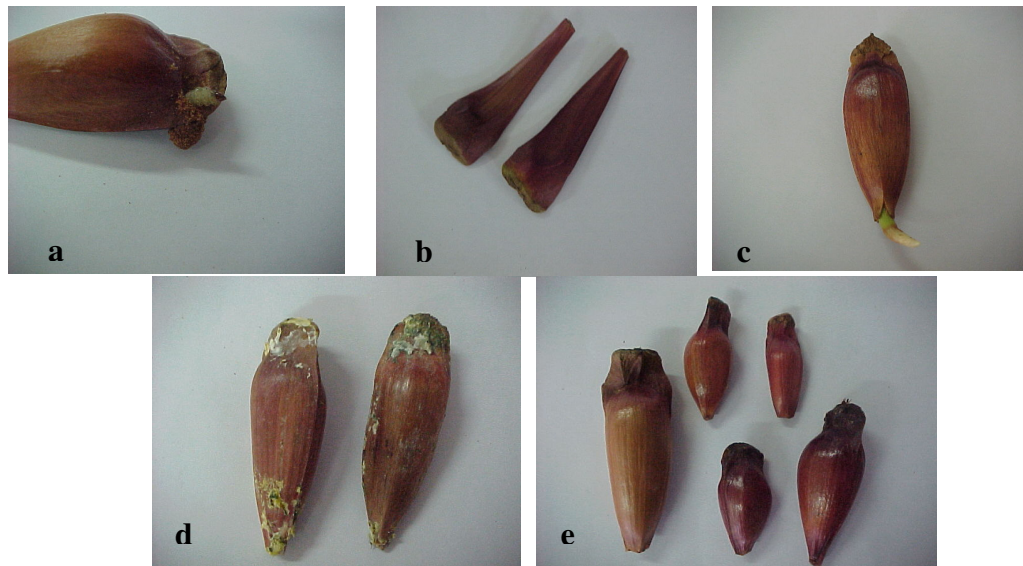


Figura 3.6: Pinhão (a) infestado por larva; (b) falhas; (c) brotado; (d) infestado por fungo; (e) pinhões de diferentes tamanhos.
Fotos: Gustavo V. Kramer

Seleção: A seleção deve ser realizada por operários treinados, capazes de captar simultaneamente certos fatores de classificação, sendo visual e manual. O intuito desta etapa é descartar pinhões brotados (Figura 3.6c), com contaminação por fungos (Figura 3.6d), abertos ou com quebras e eventuais falhas (Figura 3.6b) que tenham ficado da etapa anterior. No entanto, como mencionado anteriormente, é importante a adoção de boas práticas na colheita e minimizar o tempo antes do pinhão ser processado.

Classificação: Os pinhões chegam ao mercado com diversos tamanhos (Figura 2e), sendo necessários critérios de classificação, com o intuito de padronizar ou uniformizar a venda e comercialização das sementes. Os parâmetros recomendados para serem utilizados na classificação são o tamanho e a cor da superfície da casca. Por exemplo, os pinhões utilizados neste trabalho apresentaram tamanho de 4 a 7 cm de comprimento aproximadamente.

Armazenamento: Os principais problemas do armazenamento do pinhão são: brotamento, ataque por fungos, perda ou ganho de umidade (dependendo da umidade relativa do meio) e infestação por larvas. A casca do pinhão, estando intacta e a semente sadia, oferece uma boa resistência para

ataque de fungos, em ambientes de baixas umidade relativa e temperatura. A brotação ocorre facilmente e, mesmo estando num estágio inicial, confere sabor desagradável ao pinhão. Para armazenar por um tempo mais prolongado, recomenda-se a estocagem num ambiente arejado, de baixa umidade relativa, ao abrigo do sol e isolado de presença de animais e pragas. Os resultados citados anteriormente mostram que o uso de refrigeração ou congelamento se constitui uma grande alternativa de armazenamento. Quando retirado da câmara fria, o aumento de temperatura deverá ser lento, para evitar que o pinhão agregue umidade do ar.

Conclusões

Neste trabalho, foi estudada a vida de prateleira do pinhão armazenado em três condições diferentes: 25, 5 e -18° C. Foi verificado que o pinhão pode ser armazenado durante 5 dias a temperatura ambiente, 3 meses sob refrigeração e pelo menos, durante 8 meses sob congelamento. Os principais fatores limitantes na sua vida de prateleira são a germinação e o desenvolvimento de fungos. Nenhum destes acontece sob congelamento. Foram propostas as seguintes operações preliminares para preservar a qualidade das sementes até a comercialização: recepção, limpeza, seleção, classificação e armazenamento. A consolidação da cadeia produtiva deste produto é importante para o desenvolvimento regional e uma alternativa para a preservação da Araucária, sendo necessárias pesquisas sobre o desenvolvimento de técnicas de conservação e industrialização.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (bolsa de doutorado) e da FAPERGS (bolsa de Iniciação Científica) na realização deste trabalho.

Referências

- BRDE. Cultivo da Araucária angustifolia: Análise de viabilidade econômica-financeira. Florianópolis: BRDE, 2005. 53p.
- 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). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 900-907.

CORDENUNSI, B.R.; MENEZES, E.W.; GENOVESE, M.I.; DOLLI, C.; SOUZA, A.G. LAJOLO, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.

KRAMER, G.V.; JONG, E.V.; NOREÑA, C.P.Z. Estudo das operações preliminares ao processamento e armazenamento do pinhão. In: XVI Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, 2004.

Perez-Bello, L.A., García-Suárez, F.J., Méndez-Montealvo, G., Nascimento, J.R.O., 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.

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

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos. Livraria Varela, SP. 295p. 1997.

SILVEIRA, C.F.B. da; RODRIGUES, G.G.; GUERRA, T. (2007). A coleta de pinhão na Floresta Nacional de São Francisco de Paula, RS: Uso potencial sustentável, *Brazilian Journal of Biosciences*, 5, p.93-95.

ZANDAVALLI, R.B.; DILLENBURG, L.R.; DE SOUZA, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.

4 CAPÍTULO IV – Artigo 2: “Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds)”

Artigo publicado no *International Journal of Food Science and Technology* (2008, v 43, p.900-904)

Thermodynamic properties of moisture desorption of raw *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)

F. Cladera-Olivera¹, A.C. Pettermann²; C.P.Z. Noreña², K. Wada¹, L.D.F.Marczak^{1*}

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

Original article

Thermodynamic properties of moisture desorption of raw *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)

Florencia Cladera-Olivera,¹ Ana Carolina Pettermann,² Caciano Pelayo Zapata Noreña,² Keiko Wada¹ & Ligia Damasceno Ferreira Marczak^{1*}

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

² Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

(Received 24 April 2006; Accepted in revised form 21 December 2006)

Summary The seeds of *Araucaria angustifolia*, named *pinhão*, are consumed in the south and southeast of Brazil. They are big in size and have high nutritious value. The literature about technological aspects of *pinhão* is very scarce and there are no reports about moisture sorption models. In this work, moisture desorption isotherms of raw *pinhão* were determined at 15, 25, 30 and 40 °C. Results show that temperature has little effect on the sorption behaviour and the Chirife model was found to best represent the experimental data. The isosteric heat of sorption (differential enthalpy) was calculated through direct use of moisture desorption isotherm by applying the Clausius-Clapeyron equation. The differential enthalpy of desorption decreased with increasing moisture content. The enthalpy–entropy compensation theory was applied to desorption isotherms and plots of differential enthalpy vs. differential entropy for *pinhão* provided the isokinetic temperature, indicating an enthalpy-controlled desorption process.

Keywords *Araucaria angustifolia*, isokinetic temperature, *Pinhão* seeds, sorption isotherms, thermodynamic properties.

Introduction

Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) belongs to the Araucariaceae family and is the more economically important conifer species native in Brazil (Zandavalli *et al.*, 2004). Its geographical distribution includes Argentina and Brazil, where it is concentrated in the southernmost states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul. Native people in the south of Brazil usually consume the seeds of this tree, named *pinhão*; they are consumed after cooked and posterior peeling, or they are used as raw flour for regional dishes. *Pinhão* seeds are big in size (3–8 cm × 1–2 cm) weighing 6.5–8.5 g (Reitz *et al.*, 1978). It can be considered as a source of starch, dietary fibre, magnesium and copper, and *pinhão* seed intake produces a low glycemic index (Cordenunsi *et al.*, 2004). The literature about nutritional and technological aspects of *pinhão* is very scarce and there are no reports about moisture sorption models for this product. It is a seasonal product, which is produced in the period from April to August. As the seeds have a high humidity they can be contaminated easily by mushrooms during the stockpiling, hindering its commercialisation.

The sorption isotherms describe the relationship between water activity (a_w) (equilibrium relative humidity) and the equilibrium moisture content of a given food at constant temperature. This is an extremely valuable tool for food scientists and technologists because it can be used to predict potential changes in food stability, for storing method determination, packaging and ingredient selection, design and optimisation of drying equipment. An increasing number of works have been reported in this area during the last two decades. These include the sorption isotherms of certain foods and mathematical models to represent sorption isotherms, temperature dependence of isotherms and determination of thermodynamic properties. Several mathematical equations can be found in literature that describe water sorption isotherms. Nine of the equations are used in this work and are presented in Table I. Isotherms of several common seeds have been the subject of much experimental work by different methods (Tolaba *et al.*, 2004); however, gravimetric technique has been recommended as the standard method by the COST 90 Project (Speiss & Wolf, 1987).

Thermodynamics is one of the approaches used to understand the properties of water and calculate energy requirements associated with the transfer of heat and mass in biological systems. Thermodynamic approach relates to the understanding of water equilibrium with

*Correspondent: Fax: + 55 51 33083277;
e-mail: ligia@enq.ufrgs.br

Table 1 Nine commonly used moisture sorption isotherm models

Name of the equation	Equation
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Van den Berg, 1985)	$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$
Halsey (1948)	$a_w = \exp(-\frac{A}{X^n})$
Peleg (1993)	$X = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2}$
Oswin (Lomauro <i>et al.</i> , 1985)	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$
Chung & Pfof (1967)	$\ln(a_w) = -A \exp(-B \cdot X)$
Chen (1971)	$a_w = \exp(-\exp(k - C \cdot \exp(B \cdot X)))$
Henderson (1952)	$(1 - a_w) = \exp(A \cdot X^B)$
Chirife (Castillo <i>et al.</i> , 2003)	$X = \exp[A + B \cdot \ln(C - \ln a_w)]$
Smith (1947)	$X = A + (B \cdot \log(1 - a_w))$

Abbreviations: X , equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); a_w , water activity; X_m , monolayer moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); $A, B, C, K, k_1, k_2, n_1, n_2$ and k , parameters of the equations.

its surroundings at certain relative humidity and temperature, water that is unavailable for solvation of solutes and water remaining unfrozen below the normal freezing point (Fasina, 2006). Some thermodynamic functions used in analysing sorption behaviour of biological systems include the total heat of sorption, differential enthalpy, differential entropy and enthalpy-entropy compensation. These properties are readily calculated from sorption isotherms.

The total heat of sorption (ΔH) is the total energy required to transfer water molecules from vapour state to a solid surface or vice-versa. It is useful, for example, in predictive drying models and in the design of drying equipment (Fasina, 2006). The isosteric heat of sorption or differential enthalpy (Δh) is the total heat of sorption minus the latent heat of vaporisation for water and is a measure of the water-solid binding strength (McMinn & Magee, 2003). This is needed both for design work and for qualitative understanding of the state of water on the food surface (Tolaba *et al.*, 2004).

The differential entropy (ΔS) of a material is proportional to the number of available sorption sites at a specific energy level (Madamba *et al.*, 1996). Entropy changes may be associated with the binding or repulsive forces in the system. ΔS is also related to the degree or order of randomness existing in the water-sorbent system and is useful in the interpretation of processes that take place during moisture sorption such as dissolution, crystallisation and swelling (Berinstain *et al.*, 1996; Aviara *et al.*, 2002).

Gibbs free energy (ΔG) may be indicative of the affinity of sorbents for water and provides a criterion whether water sorption occurs as a spontaneous process (Apostolopoulos & Gilbert, 1990; Telis *et al.*, 2000).

Enthalpy-entropy compensation theory (or isokinetic theory) is used to evaluate physical and chemical phenomena such as sorption reactions. The theory states that, in order to minimise free energy changes

because of these phenomena, compensation (by changing Δh or ΔS) arises from the nature of the interaction between the solute and solvent causing the reaction and that the relationship between the enthalpy and entropy for a specific reaction is linear (Labuza, 1980; Madamba *et al.*, 1996). Generally speaking, a stronger intermolecular interaction of bonding (related to the enthalpy) will lead to a greater reduction of the configurational freedom and hence greater order of the system (related to the entropy) (Moyano & Zúñiga, 2004). This might be the cause of the enthalpy-entropy compensation (Liu & Guo, 2001). Ferro-Fontan *et al.* (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods and several authors confirm this in their work (Madamba *et al.*, 1996; Telis *et al.*, 2000; McMinn & Magee, 2003; Fasina, 2006). The isokinetic temperature, evaluated from the slope of the graph, represents the temperature at which all reactions in the series proceed at the same rate (Heyrovsky, 1970).

The present work had three objectives: (i) obtain desorption isotherms of raw *pinhão* at selected temperatures using mathematical models described in the literature; (ii) determine some thermodynamic functions (differential enthalpy and entropy), and (iii) evaluate the application of the enthalpy-entropy compensation theory. As *pinhão* is a material with scarce data in the literature, its proximate composition was also determined.

Materials and methods

Experimental procedure

Material

The *A. angustifolia* seeds used in this study were purchased in a local market (Porto Alegre, Brazil). Seeds were cleaned with abundant water, dried at ambient conditions for 24–48 h, selected and stored at -20°C in polythene bags until use. For the experiments, the seeds of *pinhão* were defrosted and left at ambient condition. Seeds used in this work have a size between 4.5–6.9 cm and 1.7–2.8 cm and a mean weight of 6.29 ± 1.3 g. The seed coats corresponded to approximately 30% of the total weight.

Proximate composition

Proximate composition (moisture, protein, fat, ash, crude fibre and starch), total acidity and pH of the seeds were determined. *Pinhão* seeds were manually peeled and triturated in a mixer. The total protein content was determined by Kjeldahl method according to method 979.09 of AOAC (1990). The conversion factor used was $\%N \times 5.75$. Ash was determined by incineration in a muffle furnace at 550°C (method 923.03 of AOAC, 1990). Crude fibre was determined as

ash after acidic and basic digestion according to method 962.09 of AOAC (1990). Lipids were extracted in a Soxhlet extractor with petroleum ether (6 h) without acid digestion and determined gravimetrically. Starch was determined by direct acid hydrolysis and glucose was determined in filtrate with Lane-Eynon general volumetric method (method 935.62, AOAC, 1990). Moisture content was calculated based on weight loss of 10 g of sample after heating in a conventional oven at 105 °C until constant weight. a_w (at 25 °C) was determined measuring directly in a a_w instrument (AquaLab 3TE; Decagon, Pullman, WA). For pH analysis, 10 g of the sample was mixed with 75 mL of recently boiled water at 25 °C and the pH was measured after 1 h with a digital pH-meter (Quimis Q-400M, São Paulo, Brazil). Total acidity was determined with 0.1N sodium hydroxide titration, using phenolphthalein as indicator, according to method 942.15 (AOAC, 1990) and expressed as millilitres of NaOH 0.1N g⁻¹. Analyses were carried out in triplicate and results expressed as mean value ± SD in percentage and in wet basis (wb).

Desorption isotherms

For the determination of desorption isotherms, the method consisted of taking samples with different moisture contents and measuring their a_w and then their moisture content was used (Benado & Rizvi, 1985; Fasina, 2006). At the time of use, the initial moisture content of *pinhão* was 88% dry basis (db). To obtain samples with different moisture contents, the seeds (with coat) were dried at 50 °C in a bin drier (Ajibola *et al.*, 2003). From time to time, samples were taken off and stored in polythene bags (the final time of the dryer was 45 h). Samples with ten moisture levels between 9.2% and 87.7% (db) were obtained. The samples were kept in a refrigerator at 0 °C for 10 days to reach uniform moisture (Ajibola *et al.*, 2003). After this time, the samples were allowed to equilibrate in the ambient condition for 6 h (in the bags) and rapidly peeled and sliced. Immediately, an a_w instrument (AquaLab 3TE), with user-selectable internal temperature control, was used to measure the a_w (equilibrium relative humidity) of the samples. Measures were carried out at four temperatures (15, 25, 30 and 40 °C). Moisture content was also determined in each sample as described before, obtaining the equilibrium moisture content, expressed as kilogram water per kilogram of dry solids (ds). a_w /moisture sorption analysis was carried out in duplicate. Equilibrium moisture content and a_w were taken as the average of the two moisture contents and a_w for each sample.

Data analysis

Isotherm models

The experimental data obtained was fitted to nine moisture sorption isotherm models presented in

Table 1, using the non-linear regression module of Statistica 5.0 software (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) model (Park *et al.*, 2002), commonly used to fit isotherms, was not tested because this model is used for $a_w < 0.5$ and a_w experimental values obtained were out of this range. Regressions were repeated with various initial estimated values above and below those calculated to confirm that convergence was reliable (Peleg, 1993). To evaluate the fit quality of each model, the coefficient of determination (r^2) and the mean relative deviation modulus (MRD) were used. MRD is widely adopted throughout the literature to evaluate the quality of the fit of isotherm models and is defined by:

$$\text{MRD} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{ei} - X_{pi}|}{X_{ei}} \quad (1)$$

where X_{ei} and X_{pi} are, respectively, the measured and predicted equilibrium moisture contents (kg water kg⁻¹ dry solids) and N is the number of data points.

The lower the values of MRD, the better fit of the model and it is generally considered that MRD values below 10% indicate an adequate fit for practical purposes (Lomauro *et al.*, 1985).

Calculation of the isosteric heat (differential enthalpy) of desorption and the differential entropy

The differential enthalpy of sorption can be determined from moisture sorption data using the following equation, which is derived from the Clausius-Clapeyron equation (Tsami, 1991):

$$\Delta h = -R \left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right]_X \quad (2)$$

and

$$\Delta h = \Delta H - \Delta H_{\text{vap}} \quad (3)$$

where a_w is the water activity, Δh is the differential enthalpy of sorption (kJ mol⁻¹), ΔH is the total heat of sorption (kJ mol⁻¹), ΔH_{vap} is the latent heat of vaporization of free water (kJ mol⁻¹), R is the universal gas constant (kJ mol⁻¹ K⁻¹), X is the equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids) and T is the absolute temperature (K).

The differential enthalpy of sorption (Δh) was calculated from eqn 2 by plotting $\ln(a_w)$ vs. $1/T$ for specific moisture content of the material and determining the slope, which is equal to $-\Delta h/R$. This procedure was repeated for different moisture contents in order to determine the dependence of Δh on the moisture content. The isotherm model that best describes the experimental sorption data for *pinhão* was used to determine the a_w values for each moisture content. This procedure is based on the assumption that Δh is invariant with temperature and requires data of the

sorption isotherms at more than two temperatures (Tsami, 1991).

The relationship between the differential enthalpy (Δh) and the differential entropy (ΔS) of sorption is given by:

$$(\ln a_w)_X = -\frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

and, therefore, the differential entropy is obtained from the linear coefficient ($\Delta S/R$) of the straight line obtained by plotting $\ln(a_w)$ vs. $1/T$ for a specific moisture content of the material (McMinn & Magee, 2003).

Enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory)

The compensation theory proposes a linear relationship between Δh and ΔS (Lefler & Grunwald, 1963; Telis et al., 2000; McMinn et al., 2005):

$$\Delta h = T_\beta \cdot \Delta S + \Delta G_\beta \quad (5)$$

where T_β (K) is the isokinetic temperature and ΔG_β ($J \text{ mol}^{-1}$) is the free energy at T_β and were calculated using linear regression. From a thermodynamic viewpoint, the free energy change (ΔG) can be used to be indicative of the affinity of the sorbent for water, and further provide a criterion as to whether water sorption is a spontaneous ($\Delta G < 0$) or non-spontaneous ($\Delta G > 0$) process (Apostolopoulos & Gilbert, 1990).

Krug et al. (1976a,b) proposed a statistical analysis test to corroborate the compensation theory. This involves a comparison of T_β with the harmonic mean temperature, defined as:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_i (1/T)} \quad (6)$$

where n is the total number of isotherms used.

The compensation theory only applies if $T_\beta \neq T_{hm}$. An approximate $(1-\alpha)100\%$ confidence interval for T_β may be calculated from the following equation (Berinstein et al., 1996; Telis et al., 2000):

$$T_\beta = T_\beta \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_\beta)} \quad (7)$$

where

$$T_\beta = \frac{\sum (\Delta h - \overline{\Delta h})(\Delta S - \overline{\Delta S})}{\sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (8)$$

and

$$\text{Var}(T_\beta) = \frac{\sum (\Delta h - \Delta G_\beta - T_\beta \cdot \Delta S)^2}{(m - 2) \cdot \sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (9)$$

m is the number of (Δh , ΔS) data pairs, $\overline{\Delta h}$ is the average enthalpy, ΔG_β is the average free energy and $\overline{\Delta S}$ is the average entropy.

Results and discussion

Proximate composition

Moisture represents $46.7 \pm 0.2\%$ of the fresh weight of raw *pinhão* and the seed has a very high a_w , 0.984 ± 0.004 (at 25°C). Starch is the second main compound with $35.5 \pm 0.2\%$ (wb). Other compounds were (wb): protein, $2.97 \pm 0.05\%$; crude fibre, $1.5 \pm 0.1\%$; lipid $1.24 \pm 0.09\%$ and ash $1.15 \pm 0.05\%$. These results were similar to those found by Cordenunsi et al. (2004) and show that raw *pinhão* has a high moisture content and is a good source of complex carbohydrates. Total acidity was $1.44 \pm 0.08 \text{ mL of } 0.1\text{N NaOH g}^{-1}$ and pH 6.5 ± 0.4 .

Desorption isotherms

Figure 1 shows the experimental values of equilibrium moisture content of *pinhão* as a function of a_w at different temperatures. The standard deviation for the equilibrium moisture content of each experimental point was within the range of $0.001\text{--}0.031 \text{ (kg water kg}^{-1} \text{ dry solids)}$ and for the a_w $0.005\text{--}0.023$. The range of a_w was $0.46 < a_w < 0.99$ and it was not possible to obtain lower values of a_w with this procedure, because of the high resistance to mass transfer of the coat seed. As expected, the equilibrium moisture content decreased with decrease in a_w at constant temperature. This may be because of the fact that vapour pressure of water present in foods increases with that of the surroundings (Shivhare et al., 2004).

The analysis of this figure also indicates that, in the range of temperature used (between 15 and 40°C) desorption isotherms of *pinhão* were practically independent of the temperature. Sandoval & Barreiro (2002) found a similar behaviour for non-fermented cocoa beans between 25 and 35°C .

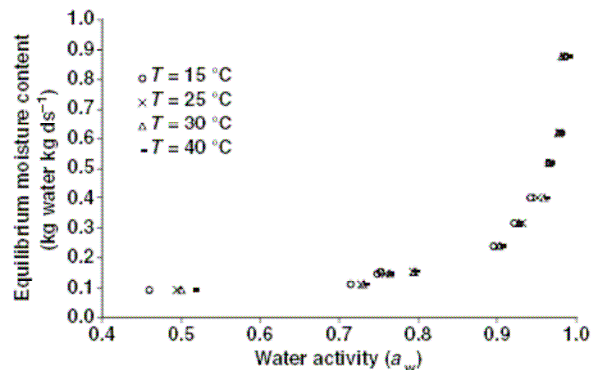


Figure 1 Experimental values of equilibrium moisture content (dry basis) as a function of water activity for *pinhão* at different temperatures.

The sorption relationships detailed in Table 1 were fitted to the experimental data. The parameters for desorption models for *pinhão* are shown in Table 2, together with the MRD. As can be observed, Chirife model best describes the experimental data throughout the range of temperature studied, followed by the Halsey model and the Oswin model. The Chirife model gives MRD values ranging from 5.47% to 8.79% (average value 7.19%); the Halsey model gives a value ranging from 6.62% to 10.72% (average value 8.73%) and the Oswin model gives an average MRD value of

9.47%. The Chirife model was the only model to give MRD values lower than 10% for all temperatures:

$$X = \exp[A + B \cdot \ln(C - \ln a_w)]. \quad (10)$$

Isosteric heat of sorption (differential enthalpy) and differential entropy

The isosteric heats of desorption of *pinhão* were calculated by applying the Clausius-Clapeyron equation to the experimental equilibrium isotherm data. The Chirife

Table 2 Estimated values of coefficients and mean relative deviation modulus (MRD) obtained for sorption models applied to experimental desorption data for *pinhão*

Model	Constant	Temperature				Average
		15 °C	25 °C	30 °C	40 °C	
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)	X_m	0.0325	0.0266	0.0243	0.0316	
	C	169768	606437	476460	270867	
	K	0.9732	0.9832	0.9882	0.9730	
	r^2	0.963	0.975	0.956	0.986	
	MRD (%)	11.85	14.15	18.46	9.41	13.47
Halsey	A	0.0106	0.0122	0.0139	0.0088	
	B	1.7342	1.5286	1.4057	1.8514	
	r^2	0.974	0.989	0.970	0.988	
	MRD (%)	7.96	6.62	10.72	9.61	8.73
Peleg	k_1	0.5348	0.3774	2.2809	0.3696	
	k_2	17.799	1.4040	0.3837	0.8033	
	n_1	4.8883	3.3960	81.679	3.3471	
	n_2	254.72	65.342	3.5232	44.257	
	r^2	0.970	0.982	0.973	0.982	
Oswin	MRD (%)	17.59	12.78	13.49	12.98	14.21
	A	0.0792	0.0620	0.0531	0.0839	
	B	0.5564	0.6300	0.6954	0.5228	
	r^2	0.974	0.988	0.967	0.990	
Chung-Pfost	MRD (%)	9.04	7.71	12.43	8.72	9.47
	A	0.6690	0.5898	0.5815	0.5810	
	B	5.4108	5.2261	5.1691	5.2677	
	r^2	0.894	0.877	0.848	0.928	
Chen	MRD (%)	25.40	27.16	28.12	23.40	26.02
	K	-0.0145	-0.0154	-0.0187	-0.0096	
	C	1.0949	0.8800	0.9306	0.7906	
	B	8.5179	8.0493	8.6419	7.1729	
	r^2	0.983	0.986	0.985	0.981	
Henderson	MRD (%)	14.21	13.56	12.70	15.57	14.01
	A	-4.8608	-4.6541	-4.5232	-4.9950	
	B	0.5892	0.5119	0.4813	0.5932	
	r^2	0.954	0.963	0.938	0.986	
Chirife	MRD (%)	16.55	19.92	22.88	11.78	17.78
	A	-2.4977	-2.6188	-2.5261	-2.7625	
	B	-0.5093	-0.5271	-0.4622	-0.6483	
	C	-0.00449	-0.00695	-0.01329	0.00663	
	r^2	0.9751	0.9935	0.9859	0.9913	
Smith	MRD (%)	8.79	5.47	7.15	7.36	7.19
	A	-0.1310	-0.1634	-0.1649	-0.1589	
	B	-0.4634	-0.4834	-0.4866	-0.4739	
	r^2	0.913	0.896	0.866	0.944	
	MRD (%)	21.69	24.59	25.17	20.38	22.96

model (eqn 10), that best describes the experimental desorption data for *pinhão*, was previously used to determine a_w values for each moisture content. Figure 2 shows that the differential enthalpy has a strong dependence on moisture content. Values are high at low moisture contents (< 0.15 kg water kg^{-1} ds), indicating the highest binding energy for removal of water, and decrease rapidly with an increase in the moisture content (because of reduced water interactions). At higher moisture contents (> 0.25 kg water kg^{-1} ds) the differential enthalpy tended to zero (or the total heat of desorption tended to the latent heat of vaporisation of free water by eqn 3), suggesting that the moisture exists in the free form. Similar results were reported for potato (McMinn & Magee, 2003), sweet potato (Fasina, 2006) and starch powders (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004).

The differential entropy (ΔS) for sorption at a given moisture content was calculated by linear regression using eqn 4. It was assumed that, at specific moisture content, Δh and ΔS did not vary with temperature (Aguerre *et al.*, 1986). The differential entropy is plotted as a function of moisture content in Fig. 3, showing that

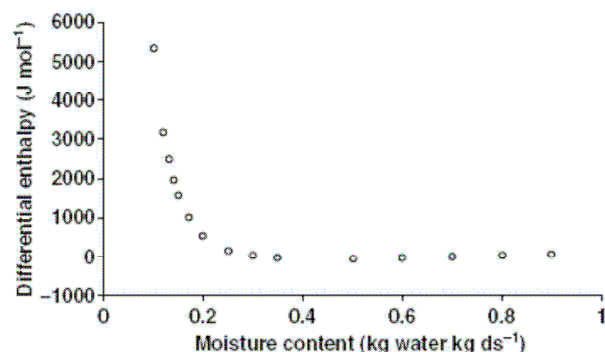


Figure 2 Differential enthalpy of desorption of *pinhão* as a function of moisture content.

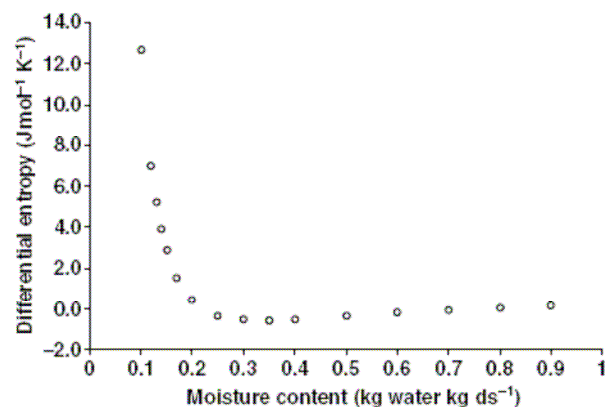


Figure 3 Differential entropy of desorption of *pinhão* as a function of moisture content.

ΔS also displays a strong dependence on moisture content below 0.15 kg water kg^{-1} ds.

Enthalpy–entropy compensation theory

Figure 4 shows the differential enthalpy (Δh) vs. differential entropy (ΔS). As can be noted, a linear relation between these variables was obtained (with a coefficient of determination $r^2 = 0.992$), indicating that compensation exists. The parameters T_β and ΔG (eqn 5) were calculated from the data by linear regression. The isokinetic temperature (T_β) is the temperature at which all the sorption reactions will take place at the same rate. A value of 421 ± 17 K (within a 95% confidence interval) for desorption of *pinhão* was found. For desorption isotherms of starch materials, McMinn *et al.* (2005) found values between 363.4 and 427.7 K. For quinoa grains, Tolaba *et al.* (2004) found a value of 361.0 K and Madamba *et al.* (1996) found a value of 348 ± 9 K for garlic. Values between 458 and 475 K were obtained for adsorption and desorption of persimmon skin and pulp (Telis *et al.*, 2000). The harmonic mean temperature (eqn 6) was calculated to be 300 K. This value is significantly different from T_β , confirming the suitability of the isokinetic theory.

According to Leffler (1955), if $T_\beta > T_{hm}$ the process is enthalpy-driven, while if $T_\beta < T_{hm}$ the process is entropy-controlled. As the former condition is satisfied in this study, desorption mechanism can be considered to be enthalpy-driven. McMinn *et al.* (2005), Aguerre *et al.* (1986) and Berinstain *et al.* (1996) also reported an enthalpy-controlled mechanism in the sorption of starch materials. Information on the enthalpy–entropy compensation could be an important tool to recognise different mechanisms for water sorption under varying conditions (Berinstain *et al.*, 1996).

The value of ΔG obtained (192 J mol^{-1}) suggest that desorption process is non-spontaneous ($\Delta G > 0$).

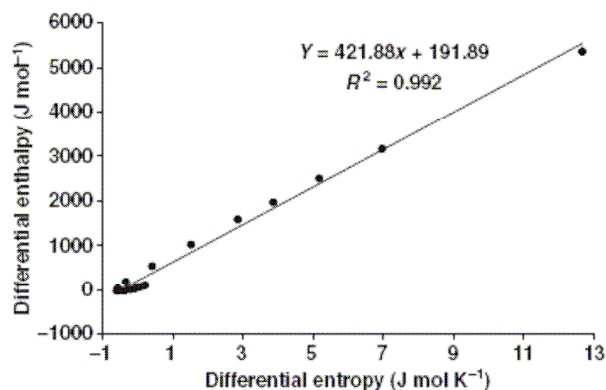


Figure 4 Differential enthalpy as a function of differential entropy for *pinhão*.

For sorption isotherms of starch materials, McMinn *et al.* (2005) found values between -1549 J mol^{-1} ($\Delta G < 0$) and 107 J mol^{-1} ($\Delta G > 0$).

Conclusions

Araucaria angustifolia seeds, named *pinhão*, are consumed in the south of Brazil and have a high humidity (higher than 80% db) and a_w (of about 0.98) that makes its commercialisation difficult. The literature about technological aspects of this product is very scarce. Desorption isotherms of this product were presented in this work. The results show that temperature has little effect on the sorption behaviour of *pinhão*. As expected, the equilibrium moisture content decreased with decrease in a_w at constant temperature. Within the temperature range studied, 15 to 40 °C, and a_w above 0.46, the Chirife model was found to best represent the experimental data. The differential enthalpy of desorption was calculated using the Clausius-Clapeyron equation and decreases as the moisture content increases; and it was also found that this variable became almost constant as moisture content of $0.3 \text{ kg water kg}^{-1} \text{ ds}$ was approached. The differential entropy has a similar behaviour. Plots of differential enthalpy vs. differential entropy satisfy the enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory). Results suggest that desorption processes in *pinhão* are enthalpy-controlled (isokinetic temperature > harmonic mean temperature) and are not spontaneous ($\Delta G > 0$).

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of 'Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico' (CNPq), 'Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul' (FAPERGS) and 'Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior' (CAPES).

References

- Aguerre, R.J., Suarez, C. & Viollaz, P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, **51**, 1547-1549.
- Ajibola, O.O., Aviara, N.A. & Ajetumobi, O.E. (2003). Sorption equilibrium and thermodynamic properties of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*, **58**, 317-324.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. & Magee, T.R.A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, **62**, 135-142.
- AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis*, 15th edn. Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists.
- Apostolopoulos, D. & Gilbert, S. (1990). Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, **55**, 475-477.
- Aviara, N.A., Ajibola, O.O. & Dairo, U.O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering*, **83**, 423-431.
- Benado, A.L. & Rizvi, S.S.H. (1985). Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science*, **50**, 101-105.
- Berinstain, C.I., Garcia, H.S. & Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, **30**, 405-415.
- Castillo, M.D., Martínez, E.J., González, H.H.L., Pacin, A.M. & Resnik, S.L. (2003). Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering*, **60**, 343-348.
- Chen, C.S. (1971). Equilibrium moisture curves for biological materials. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **14**, 924-926.
- Chung, D.S. & Pfof, H.B. (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **10**, 549-551.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Dolli, C., Souza, A.G. & Lajolo, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 3412-3416.
- Fasina, O.O. (2006). Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, **75**, 149-155.
- Ferro-Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E. & Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, **55**, 475-477.
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, **16**, 931-937.
- Henderson, S.M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, **33**, 29-32.
- Heyrovsky, J. (1970). Determination of isokinetic temperature. *Nature*, **227**, 66-67.
- Krug, R.R., Hunter, W.G. & Grieger, R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, **80**, 2335-2342.
- Krug, R.R., Hunter, W.G. & Grieger, R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, **80**, 2335-2342.
- Labuza, T.P. (1980). Enthalpy-entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, **34**, 67-77.
- Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, **20**, 1202-1231.
- Leffler, J.E. & Grunwald, E. (1963). *Rates and equilibria of organic reactions*. New York, NY: Wiley.
- Liu, L. & Guo, Q.X. (2001). Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship and enthalpy-entropy compensation. *Chemical Reviews*, **101**, 673-695.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. & Labuza, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **18**, 111-117.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H. & Buckle, K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, **28**, 109-119.
- McMinn, W.A.M. & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, **60**, 157-165.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H. & Magee, T.R.A. (2005). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, **35**, 505-510.
- Moyano, P.C. & Zúñiga, R.N. (2004). Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*, **63**, 57-62.

5 CAPÍTULO V - Artigo 3: “Influence of cooking in sorption isotherms of *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)”

Artigo a ser submetido na revista *International Journal of Food Science and Technology*.

Influence of cooking in sorption isotherms of *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)

Florencia Cladera-Olivera¹, Caciano Pelayo Zapata Noreña², Ana Carolina Pettermann²; Keiko Wada¹, Ligia Damasceno Ferreira Marczak^{1*}

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.

* Corresponding author: Tel.: +55 51 33083304; fax: +55 51 33083277. E-mail: ligia@enq.ufrgs.br

Abstract

The seeds of *Araucaria angustifolia*, commonly known as *pinhão*, are widely consumed in both Southern and Southeastern Brazil due to their high nutritious value. Moisture desorption isotherms of cooked *pinhão* were determined at 15, 25, 30 and 40°C and modeled using well know isotherm models. Results show that Chirife model most appropriately represents the experimental data as reported previously for raw *pinhão*. The differential enthalpy was calculated and decreased as moisture content increased, becoming almost constant at 0.3 kg water kg⁻¹ dry solids. Values, for each moisture content, were smaller than reported for raw *pinhão*. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to desorption isotherms providing the isokinetic temperature (401 ± 17 K). It was found that the desorption process investigated was enthalpy controlled as previously reported for raw *pinhão*.

Keywords: *Pinhão*, *Araucaria angustifolia*, seed, sorption isotherms, thermodynamic properties, enthalpy-entropy compensation.

Introduction

Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) belongs to the Araucariaceae family and is the most economically important native conifer species in Brazil (Zandavalli, Dillenburg & de Souza, 2004). It is found in both Argentina and Brazil, stretching from southern states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul to northern Argentina. People in the South of Brazil usually consume the seeds of this tree known as *pinhão* after being cooked and peeled. *Pinhão* is considered a source of starch, dietary fiber, magnesium and copper and its intake produces a low glycemic index (Cordenunsi, Menezes, Genovese, Dolli, Souza & Lajolo, 2004). *Pinhão* is a seasonal product, which is produced from April to August. Since the seeds have a high moisture content, they can be easily contaminated by mushrooms during the stockpiling, hindering its commercialization. Nutritional and technological aspects of *pinhão* are scarcely found in scientific literature. We have previously reported desorption isotherms of raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008) showing that temperature has little effect on the desorption behaviour and the Chirife model was found to best represent the experimental data.

The sorption isotherms describe the relationship between water activity (equilibrium relative humidity) and the equilibrium moisture content of a given food at constant temperature; these represent an extremely valuable tool for food scientists and technologists since it can be used to predict potential changes in food stability, for storing method determination, packaging and ingredients selection, design and optimization of drying equipment. Several mathematical equations can be found in literature describing water sorption isotherms and nine of these equations are used in this work.

Thermodynamics is one of the approaches used in order to understand the properties of water and calculate energy requirements associated with heat and mass transfer in biological systems. Some thermodynamic functions employed in the analysis of sorption behavior in biological systems include the total heat of sorption, differential enthalpy, differential entropy and enthalpy-entropy compensation, which are calculated from sorption isotherms. The total heat of sorption (ΔH) is the total energy required to transfer water molecules from vapor state into a solid surface or vice-versa. It is useful, for example, in predictive drying models and in the design of drying equipment (Fasina, 2006). The isosteric heat of sorption or differential enthalpy (Δh) is the total heat of sorption minus the latent heat of vaporization for water and is a measure of the water-solid binding strength (McMinn & Magee, 2003). This is a vital property, which is employed for both design work and qualitative understanding of the water state on the food surface (Tolaba, Peltzer, Enriquez & Pollio, 2004). The differential entropy (Δs) of a material is proportional to the number of available sorption sites at a specific energy

level (Madamba, Driscoll & Buckle, 1996). Gibbs free energy (ΔG) may be indicative of the affinity of sorbents for water and provides a criterion to whether water sorption occurs as a spontaneous process or not (Telis, Gabas, Menegalli & Telis-Romero, 2000; Apostolopoulos & Gilbert, 1990). Enthalpy-entropy compensation theory (or isokinetic theory) is used to evaluate physical and chemical phenomena such as sorption reactions. The theory states, in order to minimize free energy changes due to these phenomena, that: (i) the compensation (by changing Δh or Δs) arises from the nature of the interaction between the solute and solvent causing the reaction and (ii) the relationship between the enthalpy and entropy for a specific reaction is linear (Labuza, 1980; Madamba et al., 1996). Ferro-Fontan, Chirife, Sancho & Iglesias (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods, which is confirmed by several other authors (Madamba et al., 1996; Telis et al., 2000; McMinn & Magee, 2003; Fasina, 2006).

The present work aims to: (1) obtain desorption isotherms of cooked *pinhão* at selected temperatures by using mathematical models described in literature, (2) determine some thermodynamic functions (differential enthalpy and entropy), (3) evaluate the application of the enthalpy-entropy compensation theory and (4) compare results obtained for raw *pinhão* evaluating effect of cooking in desorption process.

Materials and methods

Experimental procedure

Materials

The chemicals were from Quimex (São Paulo, SP, Brazil), Nuclear (Diadema, SP, Brazil) and Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brazil).

The *Araucaria angustifolia* seeds used in this study were purchased at a local market (Porto Alegre, RS, Brazil) in 2005. The seeds were cleaned with abundant water, dried at ambient conditions for 24-48 h, selected and stored at 5° C in polythene bags until used, for a maximum period of 10 days. To cooked *pinhão* the seeds were autoclavated for 50 min at 120°C before peeled.

Proximate composition

Proximate composition (moisture, protein, fat, ash, crude fiber, starch), total acidity and pH of cooked *pinhão* were determined. The total protein content was determined by the Kjeldahl method

according to the method 979.09 of AOAC (1990), using a Tecator digester (Perstorp Analytical Co., Sweden). The conversion factor used was %N x 5.75. Ash was determined by incineration in a muffle furnace (Temco, Iowa, USA) at 550° C (method 923.03 of AOAC, 1990). Crude fiber was determined as ash after acidic and basic digestion according to the Method 962.09 of AOAC (1990). Lipids were extracted in a Soxhlet extractor (Tecnal, Piracicaba, SP, Brazil) with petroleum ether (6 h) without acid digestion and were determined gravimetrically. Starch was determined by direct acid hydrolysis and by determining the amount of glucose in filtrate with Lane-Eynon volumetric method (Pearson, 1975). Moisture content was calculated through the weight loss of a 10 g sample after heated in a conventional oven at 105°C (Biomatic 303, Porto Alegre, RS, Brazil) until attaining constant weight. Water activity (at 25° C) was determined in a water activity instrument (*AquaLab 3TE*-Decagon, Pullman, WA, USA). For pH analysis, 10 g of the sample were mixed with 75 mL of water at 25 °C and the pH was measured after 1 h with a digital pH-meter (Quimis Q-400M, São Paulo, Brazil). Total acidity was determined with 0.1 N sodium hydroxide titration, by using phenolphthalein as indicator, according to the Method 942.15 (AOAC, 1990) and expressed as mL of NaOH 0.1 N g⁻¹. Analyses were carried out in triplicate and results were expressed as average value ± standard deviation in percentage and in wet basis (wb).

Desorption isotherms

The desorption isotherms were determined by taking samples with different moisture content and measuring their water activity and their moisture content (Benado & Rizvi, 1985; Fasina, 2006) as described previously for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008). The initial moisture content of cooked *pinhão* was about 80% dry basis (db).

To obtain samples with different moisture contents, the cooked seeds (with coat) were dried at 50°C in a bin drier (Ajibola et al., 2003). From time to time, samples were taken off and stored in polythene bags (the final time of dryer was 50 h). Samples with twelve moisture levels between 8.5 and 74.03 % (db) were obtained. The samples were kept in a refrigerator at 0° C for 10 days to reach uniform moisture (Ajibola et al., 2003). After this time, samples were allowed to equilibrate in the ambient condition for 6 h (in the bags) and rapidly peeled and sliced. Immediately, a water activity instrument (*AquaLab 3TE*-Decagon, Pullman, WA), with user-selectable internal temperature control, was used to measure the water activity (equilibrium relative humidity) of the samples. Measures were carried out at four temperatures (15, 25, 30 and 40° C). Moisture content was also determined in each

sample as described before, obtaining the equilibrium moisture content, expressed as kg water kg⁻¹ dry solids (ds). Water activity/moisture sorption analysis was carried out in duplicate. Equilibrium moisture content and water activity were taken as the average of the two moisture contents and water activities for each sample.

Data analysis

Isotherm models

The experimental data for the desorption isotherms obtained was fitted to nine moisture sorption isotherm models presented in Table 5.1 using the non-linear regression module of *Statistica 5.0* software (Statsoft, Tulsa, OK, USA). Regressions were repeated with various initial estimated values both above and below those that had been calculated to confirm that convergence has been reached (Peleg, 1993). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) model (Park et al., 2002), commonly used to fit isotherms, was not tested because this model is used for $a_w < 0.5$ and a_w experimental values obtained were almost out of this range. The goodness of fit of the different models was evaluated with the coefficient determination (r^2) and the mean relative deviation modulus (MRD). MRD has been widely adopted throughout the literature to evaluate the accuracy of the fit of isotherm models and is defined by:

$$MRD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{ei} - X_{pi}|}{X_{ei}} \quad (1)$$

where X_{ei} and X_{pi} are, respectively, the measured and predicted equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids) and N is the number of data points. The lower the values of MRD the better fit of the model and MRD values below 10% generally indicate an adequate fit for practical purposes (Lomauro, Bakshi & Labuza, 1985).

Table 5.1. Sorption isotherm models used in this work.

Name of the equation	Equation
BET (Brunauer et al., 1938)	$\frac{aw}{(1-aw).X} = \frac{1}{X_m.C} + \frac{(C-1).aw}{X_m.C}$
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Van den Berg, 1985)	$X = \frac{X_m.C.K.aw}{(1-K.aw) \times (1-K.aw + C.K.aw)}$
Halsey (Halsey, 1948)	$aw = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right)$
Peleg (Peleg, 1993)	$X = k_1.aw^{n_1} + k_2.aw^{n_2}$
Oswin (Lomauro et al., 1985)	$X = A.\left(\frac{aw}{1-aw}\right)^B$
Chung - Pfof (Chung & Pfof, 1967)	$\ln(aw) = -A.\exp(-B.X)$
Henderson (Henderson, 1952)	$(1-aw) = \exp(A.X^B)$
Chirife (Castillo et al., 2003)	$X = \exp[A + B.\ln(C - \ln aw)]$
Smith (Smith, 1947)	$X = A + (B.\log(1-aw))$

Abbreviations: X , equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); aw , water activity; X_m , monolayer moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); $A, B, C, K, k_1, k_2, n_1, n_2, k$, are parameters of the equations.

Calculation of the isosteric heat (differential enthalpy) of desorption and the differential entropy

The differential enthalpy and entropy of sorption can be determined from moisture sorption data by using the following equation (Fasina, Sokhansanj & Tyler, 1997; Fasina, Ajibola & Tyler, 1999):

$$(\ln aw)_X = -\frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta s}{R} \quad (2)$$

where aw represents the water activity, Δh the differential enthalpy of sorption (J mol⁻¹), Δs the differential entropy (J mol⁻¹ K⁻¹), R the universal gas constant (J mol⁻¹ K⁻¹), X the equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids) and T the absolute temperature (K).

The total heat of sorption ΔH (J mol⁻¹) can be obtained from the following equation:

$$\Delta H = \Delta h + \Delta H_{vap} \quad (3)$$

where ΔH_{vap} is the latent heat of vaporization of free water (J mol^{-1}).

The differential enthalpy of sorption (Δh) was calculated with basis on Eq. (2), where $\ln(aw)$ was plotted versus $1/T$ for a certain moisture content thus determining the slope of the curve, which is equal to $-\Delta h/R$; the differential entropy is obtained from the linear coefficient ($\Delta s/R$) of the straight (McMinn & Magee, 2003). The model that best describes the experimental sorption data for cooked *pinhão* was used to determine the aw value for each moisture content.

Enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory)

Ferro-Fontan et al. (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods and this is confirmed by several other authors (Madamba et al., 1996; Telis et al., 2000; McMinn & Magee, 2003; Fasina, 2006). The isokinetic temperature, evaluated from the slope of the straight, represents the temperature at which all reactions in series proceed at the same rate (Heyrovsky, 1970). The compensation theory proposes a linear relationship between Δh and Δs (Leffler & Grunwald, 1963; Telis et al., 2000; McMinn, Al-Muhtaseb & Magge, 2005):

$$\Delta h = T_{\beta} \cdot \Delta s + \Delta G_{\beta} \quad (4)$$

where T_{β} (K) is the isokinetic temperature and ΔG_{β} (J mol^{-1}) is the free energy at T_{β} and these values were obtained by linear regression. From a thermodynamic viewpoint, the free energy change (ΔG) can be used as an indicative of the sorbent affinity for water, hence providing a criterion as to whether water sorption is a spontaneous ($\Delta G < 0$) or non-spontaneous ($\Delta G > 0$) process (Apostolopoulos & Gilbert, 1990).

As proposed by Krug, Hunter & Grieger (1976a, 1976b) a statistical analysis test can be used to corroborate the compensation theory, by comparing T_{β} with the harmonic mean temperature, defined as:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n (1/T)} \quad (5)$$

where n is the total number of isotherms used.

The compensation theory only applies if $T_{\beta} \neq T_{hm}$. An approximate $(1-\alpha)100\%$ confidence interval for T_{β} may be calculated from the following equation (Beristain, Garcia & Azuara, 1996; Telis et al., 2000):

$$T_{\beta} = T_{\beta} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_{\beta})} \quad (6)$$

where:

$$T_{\beta} = \frac{\sum (\Delta h - \overline{\Delta h})(\Delta s - \overline{\Delta s})}{\sum (\Delta s - \overline{\Delta s})^2} \quad (7)$$

and

$$\text{Var}(T_{\beta}) = \frac{\sum (\Delta h - \overline{\Delta h} - T_{\beta} \cdot \Delta s)^2}{(m-2) \cdot \sum (\Delta s - \overline{\Delta s})^2} \quad (8)$$

where m is the number of $(\Delta h, \Delta s)$ data pairs, $\overline{\Delta h}$ the average enthalpy, $\overline{\Delta s}$ the average entropy and $\overline{\Delta G_{\beta}}$ the average free energy.

Results and discussion

Proximate composition

Moisture represents 50.8 ± 0.1 % of the fresh weight of raw *pinhão* and the seed has a very high water activity, 0.984 ± 0.004 (at 25°C). Starch is the second main compound with 36.8 ± 0.3 % (wb). *Pinhão* starch can be easily isolated by treatment with water under mild conditions, without addition of any additive (Cordenusi et al., 2004), and its properties suggest various new applications (Bello-Perez et al., 2006). Other compounds were (wb): protein, 2.7 ± 0.1 %; crude fibre, 1.6 ± 0.2 %; lipid 1.11 ± 0.03 % and ash 1.74 ± 0.05 %. These results were similar to those found for raw *pinhão* by Cladera-Olivera et al (2008) and Cordenusi et al. (2004). Total acidity was 3.5 ± 0.1 mL of 0.1N NaOH g⁻¹ and pH 4.8 ± 0.3 .

Desorption isotherms

Figure 5.1 shows the experimental values of equilibrium moisture content of cooked *pinhão* as a function of water activities at different temperatures. The standard deviation for the equilibrium moisture content of each experimental point was within the range of 0.001-0.015 (kg water kg⁻¹ dry solids) and for the water activity 0.003-0.021. The range of water activity was $0.425 < a_w < 0.999$ and it was not possible to obtain lower values of a_w with this procedure, due to the high resistance to mass

transfer of the coat seed. As expected, the equilibrium moisture content decreased with decrease in water activity at constant temperature. This may be due to the fact that vapour pressure of water present in foods increases with the umidity of the surroundings (Shivhare, Arora, Ahmed, & Raghavan, 2004).

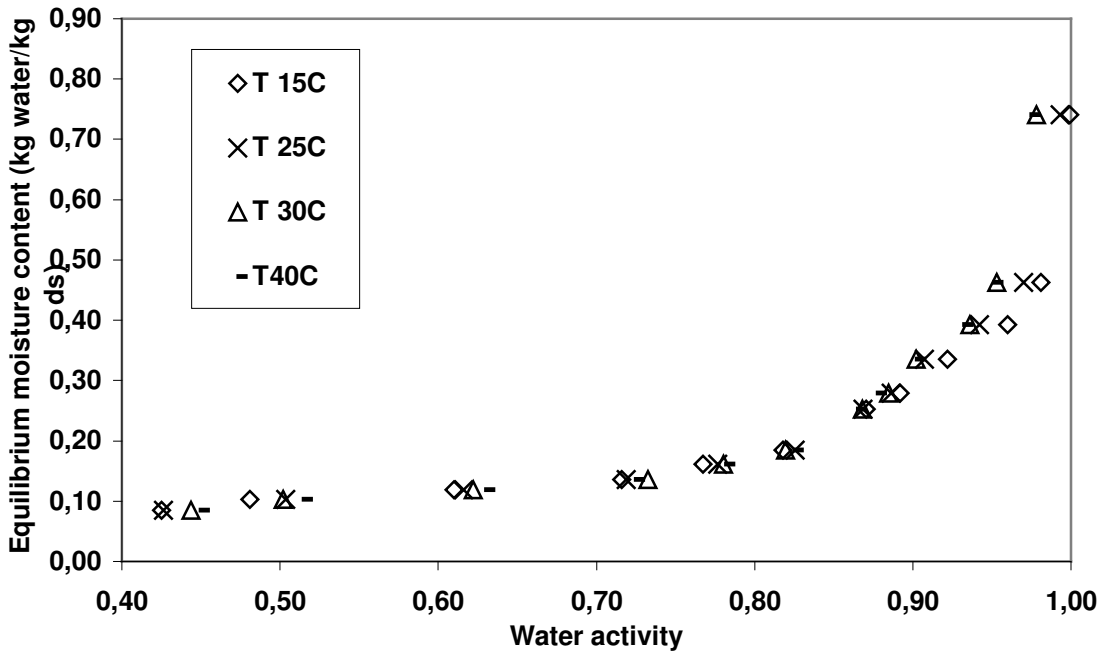


Figure 5.1. Experimental values of equilibrium moisture content (dry basis) as a function of water activity for cooked *pinhão* at different temperatures.

The analysis of Figure 5.1 also indicates that, in the range of the temperature used (between 15 and 40° C), the desorption isotherms of cooked *pinhão* were close to each other at different temperatures. Since cooked *pinhão* is rich in starch and protein, these components affect the sorption data considerably, because protein and starch are macromolecules rich in polar sites such as –OH and –H groups, which behave as active (polar) sorptions centers (Erbas, Ertugay, & Certel, 2005). For semolina, a product rich in both, starch and protein, Erbas et al. (2005) found a significant effect of temperature (between 20 and 60°C) on sorption behavior; however, Hebrard et al. (2003) reported that changes in temperature (between 25 and 45°C) seemed to have no effect on the isotherms of this product.

The sorption relationships detailed in Table 5.1 were fitted to the experimental data. The parameters for desorption models for cooked *pinhão* are shown in Table 5.2, together with the mean relative

deviation modulus (MRD). As can be observed, Chirife model best describes the experimental data throughout the range of temperature studied, followed by the GAB model. The Chirife model gives MRD values ranging from 5.33% to 7.18% (average value 5.94%) and the GAB model ranging from 7.50% to 10.22% (average value 8.40%). The Chirife model was the only to give MRD values lower than 10% for all temperatures as described previously for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008).

Table 5.2. Estimated values of coefficients and mean relative deviation modulus (MRD) obtained for selected sorption models applied to experimental desorption data for cooked *pinhão*

Model	Constant	Temperature				Mean
		15° C	25° C	30° C	40° C	
GAB	X _m	0.0425	0.0435	0.0398	0.0394	
	C	369143	848860	936573	687180	
	K	0.9392	0.9455	0.9660	0.9699	
	r ²	0.968	0.983	0.989	0.988	
	ERM (%)	10.22	7.50	7.69	8.20	8.40
Halsey	A	0.0004	0.0036	0.0135	0.0160	
	B	4.0253	2.5810	1.6813	1.5751	
	r ²	0.830	0.928	0.988	0.988	
	ERM (%)	27.13	17.49	5.24	5.31	13.79
Peleg	NC	NC	NC	NC		
Oswin	A	0.1513	0.1209	0.0866	0.0817	
	B	0.2377	0.3729	0.5649	0.6016	
	r ²	0.924	0.971	0.994	0.993	
	ERM (%)	25.55	14.60	6.45	7.24	13.46
Chung-Pfost	A	1.6800	1.0603	0.8594	0.8288	
	B	9.8890	7.3140	6.0181	5.8054	
	r ²	0.989	0.966	0.898	0.790	
	ERM (%)	9.43	17.79	27.05	27.40	20.42
Henderson	A	-9.4835	-6.4874	-4.7867	-4.5842	
	B	1.1075	0.8542	0.6407	0.6142	
	r ²	0.991	0.988	0.974	0.970	
	ERM (%)	7.88	10.70	15.15	15.73	12.37
Chirife	A	-2.4064	-2.5429	-2.6246	-2.6305	
	B	-0.5099	-0.6223	-0.6401	-0.6378	
	C	0.0155	0.0207	0.0044	0.0003	
	r ²	0.988	0.989	0.994	0.994	
	ERM (%)	7.18	5.90	5.33	5.36	5.94
Smith	A	0.0265	-0.0352	-0.0870	-0.0967	
	B	-0.2457	-0.3434	-0.4312	-0.4481	
	r ²	0.989	0.980	0.925	0.916	
	ERM (%)	7.38	13.64	23.32	23.89	17.05

Treatments of sorption data according to GAB equation (theoretical model) allow the evaluation of monolayer moisture content values (X_m) of foods. This is an important parameter in food storage and deterioration. The values of monolayer moisture content of cooked *pinhão* determined with GAB model can also be observed in Table 5.2 and are in the acceptable range for food products. Labuza (1984) indicated 10% (db) as the maximum monolayer moisture content for foods. Values of X_m for cooked *pinhão* were higher than values for raw *pinhão* for each temperature (Cladera-Olivera et al., 2008) probably due to the gelatinization of starch. As reported by Bello-Pérez et al. (2006) *pinhão* starch has higher swelling, solubility and granule size than corn starch. These authors comment that this starch source can be an alternative for food formulation where high moisture contents are required.

Isosteric heat of sorption (differential enthalpy) and differential entropy

The differential enthalpies of desorption of cooked *pinhão* were calculated by applying Eq. (2). The Chirife model, which best describes the experimental desorption data, has previously been used to determine a_w values for each equilibrium moisture content. Values of a_w between 0.1 and 0.4 were extrapolated from the model. Fig. 5.2 shows the results obtained together with results previously reported for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008) where the differential enthalpy of desorption was plotted against the equilibrium moisture content. The analysis of this figure reveals that the differential enthalpy has a strong dependence on moisture content at low equilibrium moisture contents, since the energy required for sorption increases at low equilibrium moisture contents. Differential enthalpies are high at low moisture contents (<0.2 kg water kg^{-1} ds), decrease sharply as the moisture content increases and become almost constant at 0.3 kg water kg^{-1} ds for raw and cooked *pinhão*. Process of cooking result in a an increase in differential enthalpy at very low moisture content, probably due to the starch gelatinization and consequently higher energy requirement to remove water. However, a decrease in differential enthalpy for higher moisture content was obtained for cooked *pinhão* and a lower energy requirement to remove water comparing with raw *pinhão*. It should be noted that a negative Δh value is purely a mathematical result and has no physical meaning and it might be within the error of determination (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004).

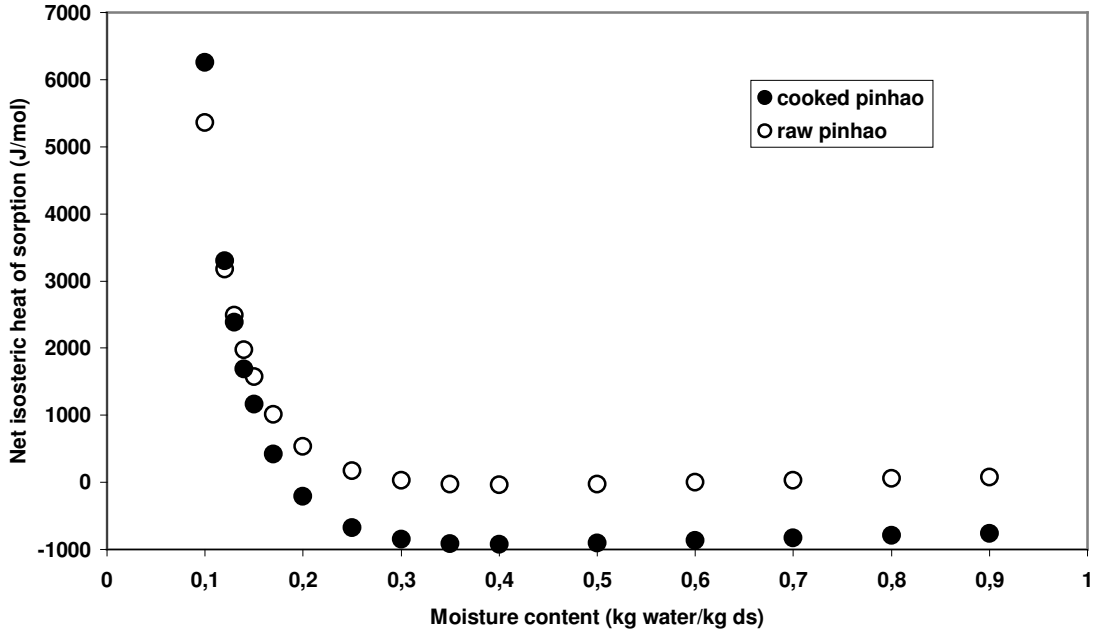


Fig. 5.2. Differential enthalpy of desorption of raw and cooked *pinhão* as a function of equilibrium moisture content.

The Δs values for sorption at given moisture content were also calculated by linear regression using Eq. (2). It was assumed that, at a specific moisture content, Δh and Δs did not vary with temperature (Aguerre, Suarez & Viollaz, 1986). These results are shown in Fig.5.3, which presents the differential entropy as a function of the moisture content together with results previously reported for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008). This figure indicates that the differential entropy also displays a strong dependence on moisture content at low equilibrium moisture contents and increases sharply at moisture content below 0.2 kg water kg⁻¹ ds. Differences between raw and cooked *pinhão* for differential entropies were similar to that differential enthalpies. Values for differential entropy also were higher for cooked *pinhão*, at very low moisture content indicating that there are a higher number of available sorption sites at a specific energy level. However, for $a_w > 0.12$ higher values for raw *pinhão* were obtained.

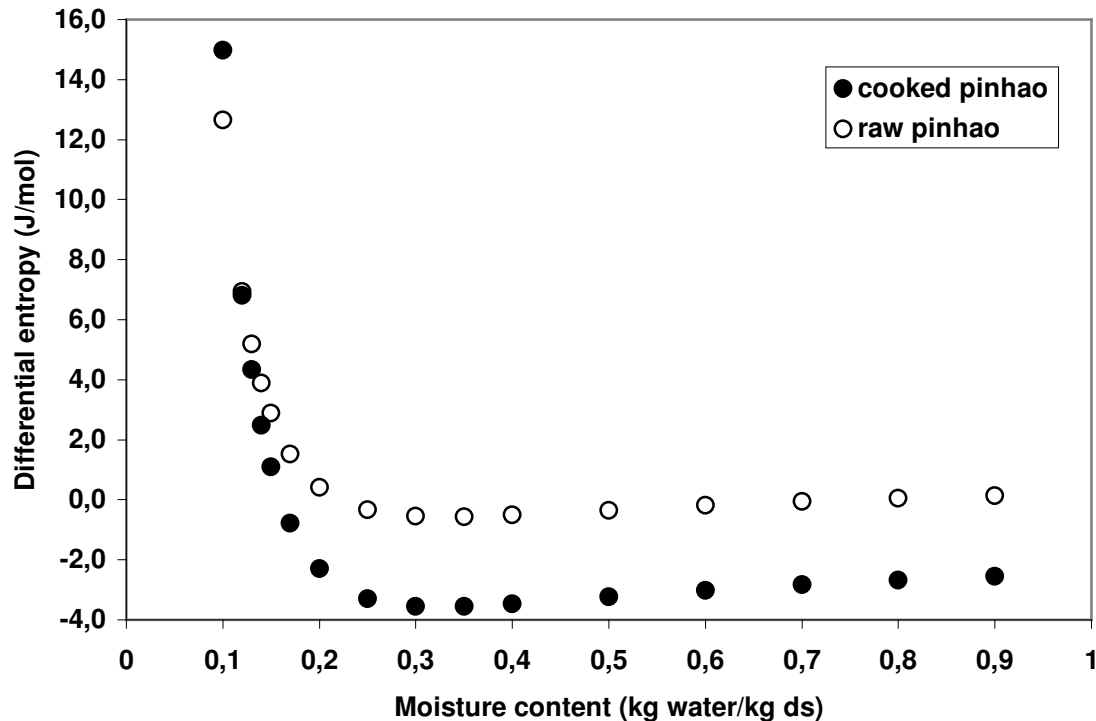


Figure 5.3. Differential entropy of desorption of raw and cooked *pinhão* as a function of equilibrium moisture content.

Enthalpy-entropy compensation theory

Figure 5.4 shows the differential enthalpy (Δh) versus differential entropy (Δs) for cooked *pinhão*. As can be noted, a linear relation between these variables was obtained (with a coefficient determination $r^2 = 0.993$), indicating that compensation exists. Similar results were obtained for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008). The parameters T_β and ΔG_β (Eq.4) were calculated from the data by means of linear regression. The isokinetic temperature (T_β) is the temperature at which all sorption reactions will take place at the same rate. A value of 401 ± 17 K (within a 95% confidence interval) for desorption of cooked *pinhão* was found. For desorption isotherms of raw *pinhão* we have previously reported a value of 422 ± 18 K. For starch materials, McMinn et al (2005) found values between 366.8 and 466.8 K. For quinoa grains, Tolaba et al. (2004) found a value of 361.0 K, for garlic, Madamba et al. (1996) found a value of 348 ± 9 K, for oatmeal biscuit and oat flakes, McMinn, McKee & Magee (2007) found values of 430.9 ± 1.88 and 443.4 ± 0.91 , respectively. Values between 458 and 475 K were obtained for desorption and desorption of persimmon skin and pulp (Telis et al.,

2000). The harmonic mean temperature (Eq.5) was calculated and a value of 300 K was found. This value is significantly different from T_{β} , confirming the suitability of the isokinetic theory.

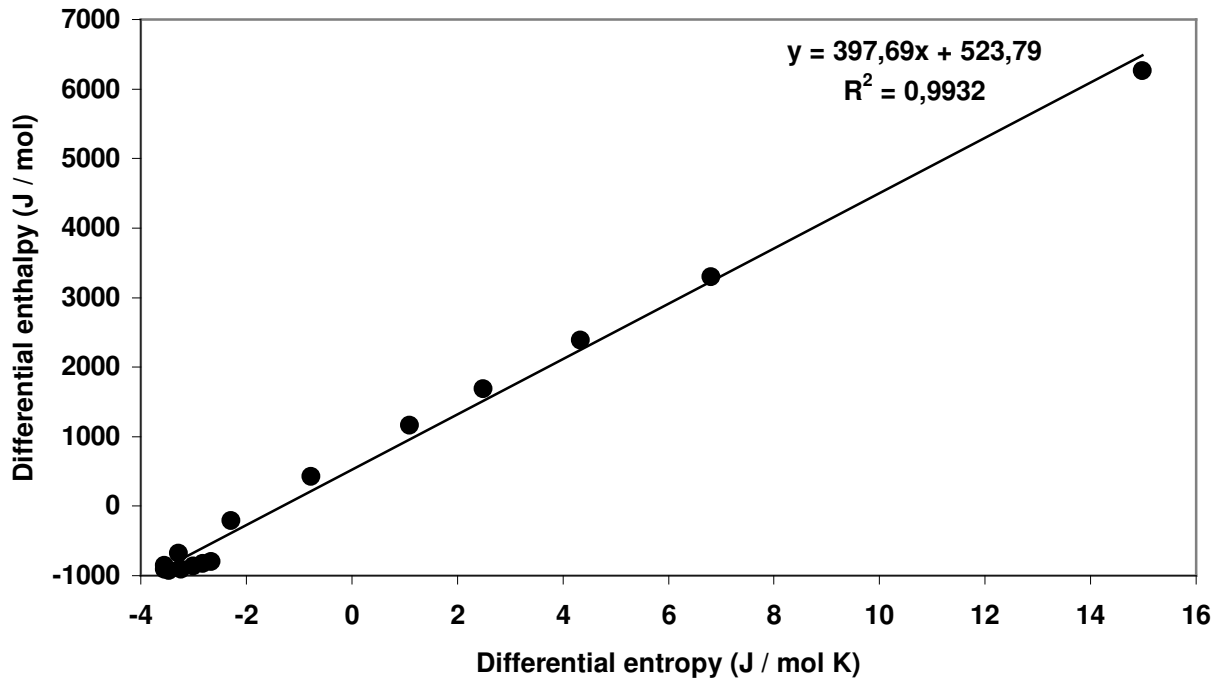


Figure 5.4. Differential enthalpy as a function of differential entropy for cooked *pinhão*.

According to Leffler (1955), if $T_{\beta} > T_{hm}$ the process is enthalpy driven, while if $T_{\beta} < T_{hm}$ the process is entropy controlled. As the former condition is satisfied in this study, desorption mechanism can be considered to be enthalpy-driven. Same results were obtained for raw *pinhão* (Cladera-Olivera et al., 2008). McMinn et al (2005), Aguerre et al. (1986) and Beristain et al. (1996) also reported an enthalpy-controlled mechanism in the sorption of starch materials.

The value of ΔG obtained (524 J mol^{-1}) suggests that desorption process is non-spontaneous ($\Delta G > 0$). For desorption isotherms of raw *pinhão* we have previously reported a smaller value (192 J mol^{-1}). This can be explained by starch gelatinization and higher affinity for water than raw *pinhão*. For desorption of starch materials McMinn et al (2005) found values between -1525 and 69 J mol^{-1} , for oatmeal biscuit and oat flakes McMinn et al (2007) found values of 280 and 325 J mol^{-1} , respectively.

Conclusions

In this work we present the desorption isotherms of cooked *pinhão*, a seed widely consumed in both Southern and Southeastern Brazil due to their high nutritious value. The results showed that temperature has little effect on the desorption behavior. As expected, the equilibrium moisture content decreased as water activity decreased at constant temperature. Within the temperature range studied, 15 to 40° C, and water activity range of 0.425 to 0.999, the Chirife model was found to best represent the experimental data. The differential enthalpy of desorption was calculated and found to decrease as the moisture content increased; and it was also found that this variable became almost constant as moisture content of 0.3 kg water kg⁻¹ ds was approached; the differential entropy behaved similarly. Plots of differential enthalpy versus differential entropy satisfied the enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory). Results suggested that desorption processes in cooked *pinhão* are enthalpy-controlled (isokinetic temperature > harmonic mean temperature) and not spontaneous ($\Delta G > 0$) as describe previously for raw *pinhão*.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) and “Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul” (FAPERGS) from Brazil.

References

- Aguerre, R.J., Suarez, C., & Viollaz, P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, 51 (6), 1547-1549.
- Ajibola, O.O.; Aviara, N.A. & Ajetumobi, O.E. (2003). Sorption equilibrium and thermodynamic properties of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*, 58, 317-324.
- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis* (16th ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC.
- Apostolopoulos, D., & Gilbert, S. (1990). Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.

- Bello-Perez, L.A., García-Suárez, F.J., Méndez-Montevalvo, G., Nascimento, J.R.O., Lajolo, F.M., & Cordenusi, 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.
- Benado, A.L. & Rizvi, S.S.H. (1985). Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science*, 50, 101-105.
- Berinstain, C.I., Garcia, H.S., & Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor desorption. *Journal of Food Engineering*, 30, 405-415.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E. (1938). Desorption of gases in multimolecular layer. *Journal of American Chemists Society*, 60, 309-319.
- Castillo, M.D., Martínez, E. J., González, H.H.L., Pacin, A.M., & Resnik, S.L. (2003) Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering*, 60, 343-348.
- Chung, D.S., & Pfof, H.B. (1967). Desorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 10, 549-551.
- 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). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 900-907.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Dolli, C., Souza, A.G., & Lajolo, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.
- Erbas, M., Ertugay, M.F., & Certel, M. (2005). Moisture desorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, 69, 191-198.
- Fasina, O.O, Sokhansanj, S., & Tyler, R.T. (1997). Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. *Drying Technology*, 15, 1553-1570.
- Fasina, O.O., Ajibola, O.O., & Tyler, R.T. (1999). Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 405-418.
- Fasina, O.O. (2006) Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, 75, 149-155.
- Ferro-Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E., & Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.

- Halsey, G. (1948). Physical desorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, 16, 931-937.
- Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29-32.
- Hebrard, A., Oulahna, D., Galet, L., Cuq, B., Abecassis, J., & Fages, J. (2003). Hydration properties of durum wheat semolina: Influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, 130, 211-218.
- Heyrovsky, J. (1970). Determination of isokinetic temperature. *Nature*, 227, 66-67.
- Krug, R.R., Hunter, W.G., & Grieger, R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation 1. Some fundamental statistical problems associated with the Vant Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (21), 2335-2342.
- Krug, R.R., Hunter, W.G., & Grieger, R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (21), 2335-2342.
- Labuza, T.P. (1980) Enthalpy-entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, 34, 67-77.
- Labuza, T.P. (1984). *Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use*. American Association of Cereal Chemists, American, St. Paul, MN.
- Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.
- Leffler, J.E., & Grunwald, E. (1963). *Rates and equilibria of organic reactions*. Wiley, New York.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., & Labuza, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 18, 111-117.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H., & Buckle, K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28, 109-119.
- McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., & Magee, T.R.A. (2005). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, 35, 505-510.
- McMinn, W.A.M, McKee, D.J., & Magee, R.A. (2007). Moisture desorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering*, 79 (2), 481-493.
- Park, K.J.; Vohnikova, Z. & Brod, F.P.R. (2002). Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves. *Journal of Food Engineering*, 51, 193-199.

- Pearson, D. (1975). Laboratory techniques in food analysis, London, UK: Butterworth & Co. Ltd.
- Peleg, M. (1993). Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Processing Engineering*, 16(1), 21-37.
- Shivhare, U.S.; Arora, S.; Ahmed, J. & Raghavan, G.S.V. (2004). Moisture adsorption isotherms for mushroom. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 37, 133-137.
- Smith, S.E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646.
- Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C., & Telis-Romero, J. (2000). Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343, 49-56.
- Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., & Pollio, M.L. (2004). Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61, 365-371.
- Van den Berg, C. (1985). Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods, theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds), *Properties of water in foods* (pp. 119-135), Martinus Nijhoff, Dordrecht..
- Zandavalli, R.B., Dillenburg, L.R., & de Souza, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.

6 CAPÍTULO VI - Artigo 4: “Drying kinetics of raw and cooked *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)”

Artigo a ser submetido na revista *Journal of Food Engineering*.

Drying kinetics of raw and cooked *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds)

Florencia Cladera-Olivera^{1*}, Ana Carolina Pettermann², Anahí Bernstein², Keiko Wada¹, Caciano Pelayo Zapata Noreña², Ligia Damasceno Ferreira Marczak¹.

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.

* Correspondence: Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brazil. Fax: +55 51 33083277. e-mail: fcladera@yahoo.com

Abstract

The seeds of *Araucaria angustifolia*, commonly known as *pinhão*, are widely consumed in both Southern and Southeastern Brazil due to their high nutritious value. The literature on the technological aspects of this seed is still very scarce. In this work, drying behaviour of raw and cooked *pinhão* was studied at 55, 70 and 85°C. The Page and Logarithmic models are suitable to predict the moisture ratio of *pinhão* in a thin layer drying kinetics, among others. The effective moisture diffusivity was calculated and increased as the drying air temperature increased. Values varied from 1.64 to 4.52 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for raw *pinhão* and from 1.18 to 3.17 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for cooked *pinhão*. The high degree of starch gelatinization of cooked *pinhão* might affect the cell structure and increase the internal resistance to moisture movement. The activation energy was found to be between 4.93 kJ mol⁻¹ and 20.93 kJ mol⁻¹ for *pinhão*. Raw *pinhão* presented higher values for activation energy than cooked *pinhão*.

Keywords: *Pinhão*, *Araucaria angustifolia*, seed, air drying, kinetic, effective diffusivity, activation energy.

Introduction

The drying of agricultural products has always been a significant contribution to the income of the agricultural societies (Babalís, Papanicolaou, Kyriakis & Belessiotis, 2006). The basic objective in drying food products is the removal of water in the solids up to a certain level, at which microbial spoilage and deterioration chemical reactions are greatly minimized (Krodida, Karathanos, Maroulis & Marinos-Kouris, 2003).

Conventional air-drying is the most frequently used dehydration operation in food and chemical industry. Simulation models of these drying processes are used for designing new or improving existing drying systems or even for the control of the drying process (Babalís & Belessiotis, 2004). Also, good mathematical modeling of the drying process is an efficient tool for prevention of product deterioration, excessive energy consumption, equipment stress and decreases in product yields (Olivas, Molina, Pérez & Ortega, 1999). There are numerous empirical equations that simulate the drying process, which are useful in modeling its kinetics, and can be used in the design of drying systems (Kiranoudis, Maroulis & Marinos-Kouris, 1992).

Although a considerable amount of data has been reported in the literature regarding the thin-layer drying modeling of various agricultural products (fruits, crops and vegetables) no information is available on *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds). Drying is an important step on *pinhão* flour production, a product that does yet not exist in the market.

Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) belongs to the Araucariaceae family and is the most economically important native conifer species in Brazil (Zandavalli, Dillenburg & de Souza, 2004). It is found in both Argentina and Brazil, stretching from southern states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul to northern Argentina. People in the South of Brazil usually consume the seeds of this tree, known as *pinhão* after being cooked and peeled or they are used as raw flour for regional dishes. *Pinhão* is considered a source of starch, dietary fiber, magnesium and copper and its intake produces a low glycemic index (Cordenunsi, Menezes, Genovese, Dolli, Souza & Lajolo, 2004). *Pinhão* is a seasonal product, which is produced from April to August. Since the seeds have a high percentage of moisture, they can be easily contaminated by molds during the stockpiling and difficulting its commercialization. Nutritional and technological aspects of *pinhão* are scarcely found in scientific literature. We have previously reported desorption isotherms and thermodynamic properties of raw *pinhão* (Cladera-Olivera, Pettermann, Noreña, Wada & Marczak, 2008). However, no data on the

drying behavior of this product are available for engineering design of drying. Therefore, the present study was conducted with the following objectives: (1) to obtain the drying curves at different temperatures for raw and cooked *pinhão* peeled and cut in slices and for the entire seeds with external coat, (2) to fit the experimental drying data obtained to drying models widely used to describe thin-layer drying of agricultural products and (3) to calculate the effective diffusivity and activation energy.

Materials and methods

Materials

The *Araucaria angustifolia* seeds used in this study were purchased at a local market (Porto Alegre, RS, Brazil). The seeds were cleaned with abundant water, dried at ambient conditions for 24-48 h, selected, pocked in polythene bags and stored at 5° C. Proximate composition of raw *pinhão* was described previously (Cladera-Olivera, Pettermann, Noreña, Wada & Marczak, 2008).

Drying kinetics were obtained for raw and cooked *pinhão* after peeled (manually with a knife) and cut into 5 mm thick slices. To cooked *pinhão* the seeds were autoclavated for 50 min at 120°C before peeled. Initial moistures of samples were 115.4 ± 0.7 % (db) for raw *pinhão* and 97.5 ± 0.8 % (db) for cooked *pinhão* (these values are the mean of three samples in duplicate).

Drying of *pinhão*

Drying experiments were carried out in a simple cabinet dryer. The dryer mainly consists of a centrifugal fan to supply the air, an electrical heater and a cabinet with inside dimensions of 45 cm x 43.5 cm x 50.5 cm. Hot air flow perpendicularly through the sample placed as a thin layer ($L = 5$ mm) in trays. The drying cabinet could hold six trays made with stainless steel wire mesh (26 cm x 16 cm, mesh size 1 mm x 1 mm). The dry bulb temperature inside the drying cabinet was controlled at 55, 70 and 85 °C \pm 3 °C and measured with a thermometer with an accuracy of ± 0.5 °C inserted in the drying cabinet. Air velocity was maintained constant.

The dryer was turned on 30 min before the beginning of the experiments in order to reach steady-state. Once the air temperature was stabilized, the trays were put inside. For each run six trays were used (three for obtain samples to measure water activity and three for weight loss) with an initial

weight of sample of about 200g, spread as a thin layer. The weight loss of the dried samples was measured using a balance with an accuracy of 0.01 g, having a maximum capacity of 5000 g.

The weight of the material was measured in fixed time intervals (30 min) and recorded as a function of time during 10 h. The moisture content has been determined for the fresh products through the weight loss of a 10 g sample after heated in a conventional oven at 105°C (Biomatic 303, Porto Alegre, RS, Brazil) until attaining constant weight using an analytical balance, in triplicate. Water activity (at 25° C) was determined in a water activity instrument (*AquaLab 3TE*-Decagon, Pullman, WA, USA). Analyses were carried out in triplicate and results were expressed as average value ± standard deviation.

The equilibrium moisture content (X_e) was determined at each temperature after approximately 20 h of drying, when change in weight were less than 0.01g.

Mathematical modeling of drying kinetics

The experimental drying data obtained were fitted to a wide range of thin layer drying models

given in Table 6.1. In these models, X_R is the dimensionless moisture ratio:
$$X_R = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e}$$

where X_R is the dimensionless moisture ratio, X , X_e and X_0 are the moisture content at any time, the equilibrium moisture content and the initial moisture content in dry basis (d.b), respectively. Models were tested two times, calculating X_R using X_e determined experimentally and using the simplification

$$X_R = \frac{X}{X_0}$$
 for long drying times (Thakor, Sokhansanj, Sosulski, & Yannacopoulos, 1999).

Table 6.1: Mathematical models applied to the drying curves.

Eq no.	Equation	Model name	References
1	$X_R = \exp(-k.t)$	Lewis	Lewis (1921)
2	$X_R = a.\exp(-k.t)$	Henderson and Pabis	Henderson and Pabis (1961)
3	$X_R = a.\exp(-k.t) + b.\exp(-g.t) + c.\exp(-h.t)$	Modified Henderson and Pabis	
4	$X_R = a.\exp(-k.t) + c$	Logarithmic	Togrul and Pehlivan (2004)
5	$X_R = a_1.\exp(-k_1.t) + a_2.\exp(-k_2.t)$	Two-term exponential	Saraf-Eldeen et al. (1980)
6	$X_R = \exp(-k.t^n)$	Page	Page (1949)
7	$X_R = a.\exp(-(k.t^n))$	Modified Page	Wang and Singh (1978)
8	$X_R = \exp(-(k.t)^n)$	Overhults	Overhults et al. (1973)
9	$X_R = 1 + a_1.t + a_2.t^2$	Wang and Singh	Wang and Singh (1978)
10	$t = a.\ln X_R + b.(\ln X_R)^2$	Thompson	Thompson et al. (1968)

The experimental data obtained was fitted using the non-linear regression module of *Statistica 7.0* software (Statsoft, Tulsa, OK, USA) and the estimation method used was Quase-Newton. Regressions were repeated with various initial values both above and below those that had been calculated to confirm that convergence has been reached (Peleg, 1993). Statistical validity of models was evaluated and compared by means of the coefficient of determination r^2 , root mean square difference RMSD, reduced chi-square χ^2 and mean relative deviation modulus MRD. These comparison criteria methods can be calculated as follows:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{R \text{ exp},i} - X_{R \text{ pred},i})^2}{N}} \quad (11)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{R \text{ exp},i} - X_{R \text{ pred},i})^2}{N - p} \quad (12)$$

$$MRD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{R \text{ exp},i} - X_{R \text{ pre},i}|}{X_{R \text{ exp},i}} \quad (13)$$

where $X_{R \text{ exp},i}$ and $X_{R \text{ pre},i}$ are, respectively, the measured value data and the estimated value through fitting of the model, N is the number of observations, and p is the number of parameters.

Calculation of effective diffusivity and activation energy

The mass conservation equation in cartesian coordinates, using the Fick's equation for the mass flux, in the falling rate period during drying, was solved by Crank (1975); the dimensionless moisture ratio X_R , in terms of the effective diffusion coefficient, D_{eff} is given by:

$$X_R = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_{eff} t}{L^2}\right) \quad (14)$$

where L is the thickness of the sample (m). In order to calculate D_{eff} values, $\ln(X_R)$ values were plotted against time and D_{eff} values were estimated from the slope of the fitted curve. D_{eff} values were calculated twice, using the two values of X_R mentioned above.

The relationship between D_{eff} values and drying temperatures is given by the Arrhenius equation:

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

where D_0 is the diffusion coefficient as time goes to infinity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), E_a is the activation energy (J mol^{-1}), R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), and T is the absolute temperature (K). Activation energies were calculated from the slopes of curves plotted as $\ln(D_{eff})$ versus $1/T$.

Results and discussion

Drying curves

The moisture content and water activity versus drying time for raw and cooked *pinhão* at three temperatures are giving in Figures 6.1, 6.2, 6.3 and 6.4, respectively. The drying rate versus moisture content are shown in Figures 6.5 and 6.6 for raw and cooked *pinhão*, respectively. It can be seen that moisture decreases continuously with drying time and no constant drying rate period exists; consequently the drying process took place in the falling rate period. Drying rate decreases as the moisture content decreases. During the falling rate period the drying is governed only by the water diffusion in the solid. These results indicated that diffusion is the most likely physical mechanism governing moisture movement in *pinhão*.

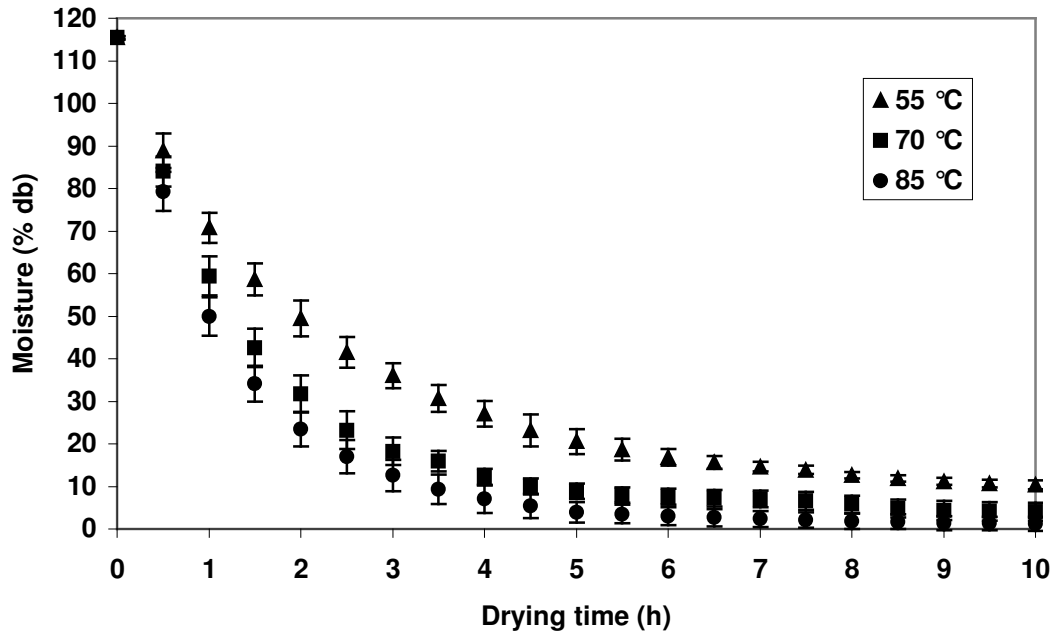


Figure 6. 1. The drying experimental data with the standard deviation bars for raw *pinhão*.

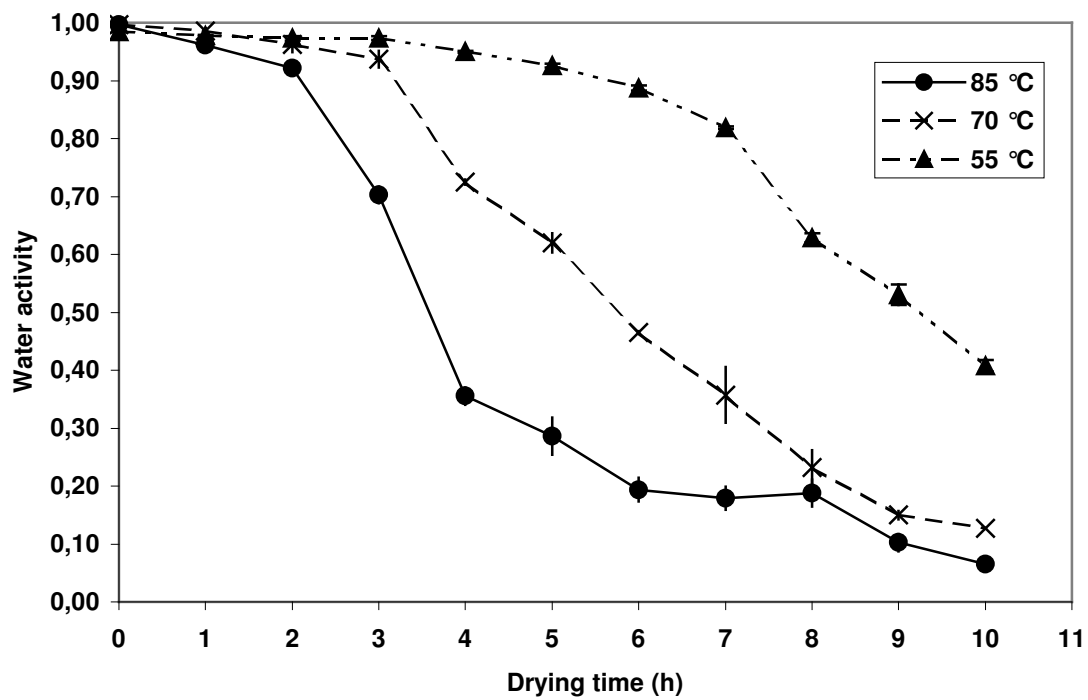


Figure 6.2. Changes in water activity for raw *pinhão* during drying.

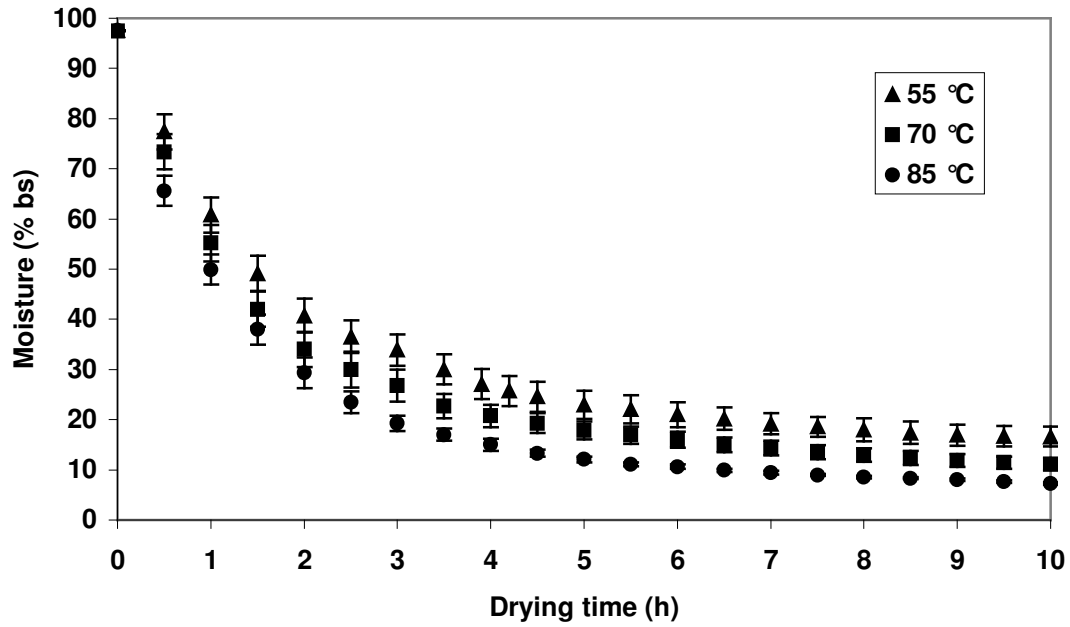


Figure 6.3. The drying experimental data with the standard deviation bars for cooked *pinhão*.

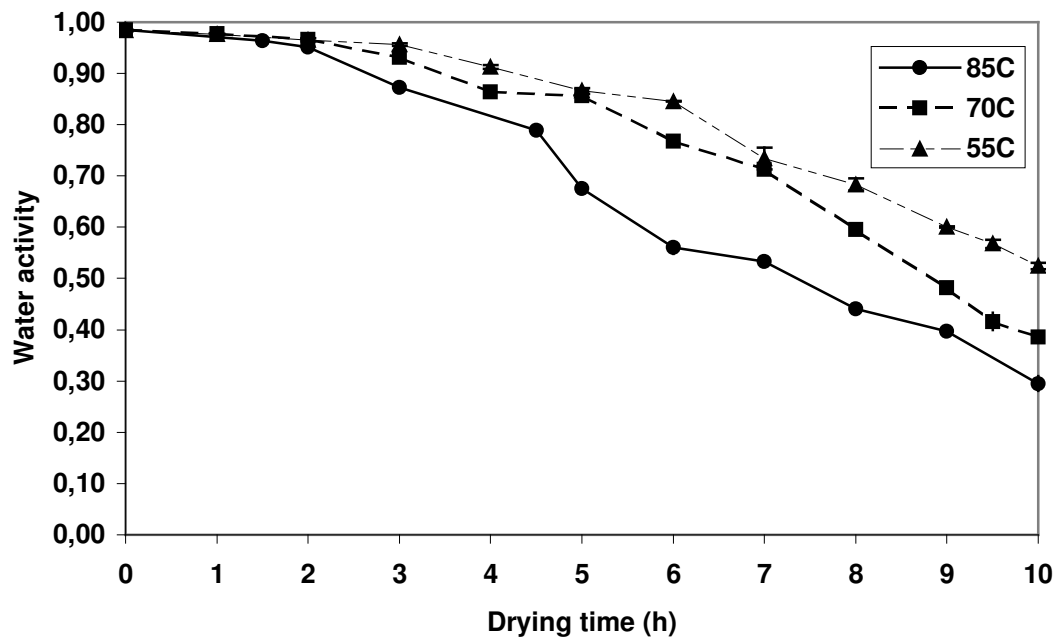


Figure 6.4. Changes in water activity for cooked *pinhão* during drying.

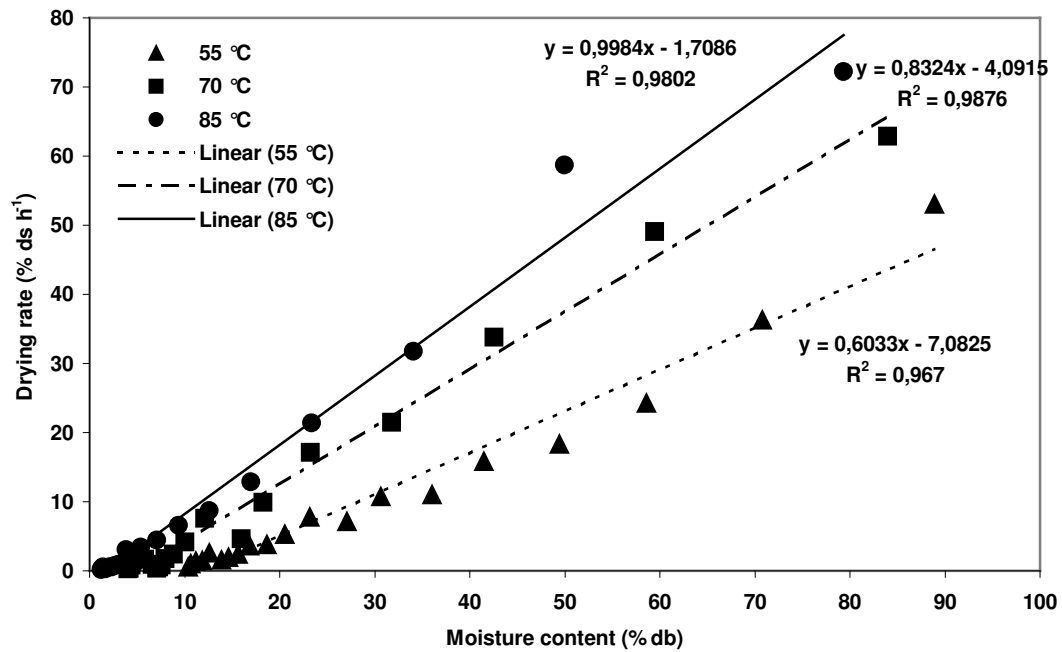


Figure 6.5. Drying rate of raw *pinhão* at different air temperatures.

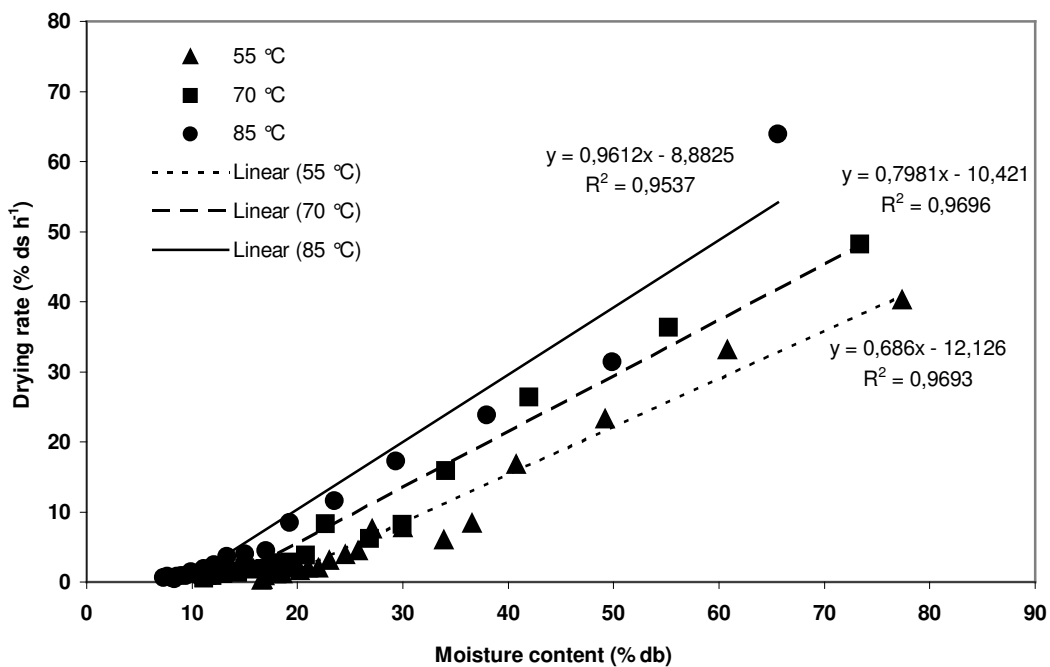


Figure 6.6. Drying rate of cooked *pinhão* at different air temperatures.

As can be seen in the figures 6.1-6.4, the influence of the temperature on the drying kinetics characteristics is greater for raw than for cooked *pinhão*.

Table 2 present values of equilibrium moisture content for raw and cooked *pinhão* determined experimentally. It can be observed that values for raw *pinhão* are smaller than values for cooked *pinhão* at each temperature probably due to the gelatinization of starch.

Table 6.2: Experimental equilibrium moisture for raw and cooked *pinhão* at different drying temperatures.

Temperature	Equilibrium moisture (% db)	
	Raw <i>pinhão</i>	Cooked <i>pinhão</i>
55° C	9.75	14.92
70° C	3.89	10.38
85° C	1.11	6.72

Table 6.3 and 6.4 presents the drying parameters and the values of R^2 , χ^2 and MRD of models used for raw and cooked *pinhão*, using the approximation $X_R = \frac{X}{X_0}$.

Table 6.5 and 6.6 presents values using X_e determined experimentally.

It can be observed that data using X_e determined experimentally adjusts better to the models tested, with high values of R^2 and lower of χ^2 , RMSD and MRD. Comparing raw and cooked *pinhão*, data for raw *pinhão* adjusts better to the models tested. Within the models, models number 4, 6, 7 and 8 (Logarithmic, Page, Modified Page and Overhluts) presented the best results.

Table 6.3: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of raw *pinhão* at different temperatures considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$.

Eq	T (°C)	Estimated values	R^2	χ^2	RMSD	MRD (%)
1	55	k = 0.3683	0.9612	2.399×10^{-3}	0.0478	26.62
	70	k = 0.6090	0.9846	1.013×10^{-3}	0.0311	43.41
	85	k = 0.7786	0.9968	2.135×10^{-4}	0.0143	46.09
2	55	a = 0.9114 k = 0.3309	0.9726	1.782×10^{-3}	0.0401	20.95
	70	a = 0.9742 k = 0.5919	0.9853	1.019×10^{-3}	0.0304	42.02
	85	a = 0.9943 k = 0.7741	0.9968	2.226×10^{-4}	0.0142	45.70
3	55	a = 0.3038 k = 0.3309 b = 0.3038	0.9726	2.257×10^{-3}	0.0401	20.95
		g = 0.3309 c = 0.3038 h = 0.3309				
	70	a = 0.3247 k = 0.5919 b = 0.3247	0.9853	1.291×10^{-3}	0.0304	42.02
4	55	a = 0.8811 k = 0.4832 c = 0.0934	0.9980	1.74×10^{-4}	0.0110	4.07
	70	a = 0.9570 k = 0.7086 c = 0.0459	0.9992	5.763×10^{-5}	0.0070	8.93
	85	a = 0.9857 k = 0.8234 c = 0.0171	0.9992	5.982×10^{-5}	0.0072	13.94
5	55	a ₁ = 0.4557 k ₁ = 0.3309	0.9726	1.991×10^{-3}	0.0401	20.95
		a ₂ = 0.4557 k ₂ = 0.3309				
	70	a ₁ = 0.9237 k ₁ = 0.7525	0.9995	3.941×10^{-5}	0.0056	5.56
6	55	a ₂ = 0.0835 k ₂ = 0.0770	0.9968	2.488×10^{-4}	0.0142	45.70
	85	a ₁ = 0.4971 k ₁ = 0.7741				
	a ₂ = 0.4971 k ₂ = 0.7741					
7	55	k = 0.5047 n = 0.7359	0.9965	2.263×10^{-4}	0.0143	7.66
	70	k = 0.6843 n = 0.8275	0.9919	5.586×10^{-4}	0.0225	26.81
	85	k = 0.8040 n = 0.9291	0.9976	1.646×10^{-4}	0.0122	36.28
8	55	a = 1.0126 k = 0.5164 n = 0.7266	0.9967	2.293×10^{-4}	0.0140	7.50
	70	a = 1.0158 k = 0.7001 n = 0.8159	0.9921	5.747×10^{-4}	0.0222	26.40
	85	a = 1.0078 k = 0.8125 n = 0.9223	0.9977	1.702×10^{-4}	0.0121	35.87
9	55	k = 0.3949 n = 0.7359	0.9965	2.263×10^{-4}	0.0143	7.66
	70	k = 0.6323 n = 0.8275	0.9919	5.586×10^{-4}	0.0225	26.81
	85	k = 0.7907 n = 0.9291	0.9976	1.646×10^{-4}	0.0122	36.28
10	55	a ₁ = -0.2639 a ₂ = 0.0184	0.9027	6.325×10^{-3}	0.0756	32.92
	70	a ₁ = -0.3144 a ₂ = 0.0234	0.7912	1.446×10^{-2}	0.1144	109.77
	85	a ₁ = -0.3364 a ₂ = 0.0256	0.7149	1.991×10^{-2}	0.1342	333.39
10	55	a = -0.9930 b = 1.2066	0.9931	6.956×10^{-2}	0.2509	7.38
	70	a = -0.1899 b = 0.7885	0.9823	1.794×10^{-1}	0.4028	13.70
	85	a = -0.4816 b = 0.3489	0.9896	1.053×10^{-1}	0.3087	10.47

Table 6.4: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of cooked *pinhão* at different temperatures considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$.

Eq	T (°C)	Estimated values	R^2	χ^2	RMSD	MRD (%)
1	55	k = 0.3058	0.8538	6.612×10^{-3}	0.0794	26.77
	70	k = 0.4012	0.8859	6.140×10^{-3}	0.0765	38.57
	85	k = 0.5346	0.9305	3.889×10^{-3}	0.0609	46.25
2	55	a = 0.8478 k = 0.2490	0.8991	4.828×10^{-3}	0.0661	20.60
	70	a = 0.8650 k = 0.3331	0.9128	4.940×10^{-3}	0.0669	30.79
	85	a = 0.8993 k = 0.4682	0.9426	3.380×10^{-3}	0.0553	40.23
3	55	a = 0.2826 k = 0.2490 b = 0.2826 g = 0.2490 c = 0.2826 h = 0.2490	0.8991	6.115×10^{-3}	0.0661	20.60
	70	a = 0.2883 k = 0.3331 b = 0.2883 g = 0.3331 c = 0.2883 h = 0.3331	0.9128	6.257×10^{-3}	0.0669	30.79
	85	a = 0.3314 k = 0.7741 b = 0.3314 g = 0.7741 c = 0.3314 h = 0.7741	0.9968	4.281×10^{-3}	0.0553	40.23
4	55	a = 0.8080 k = 0.5700 c = 0.1810	0.9970	1.594×10^{-4}	0.0117	3.49
	70	a = 0.8536 k = 0.6546 c = 0.1353	0.9960	2.371×10^{-4}	0.0143	6.68
	85	a = 0.8855 k = 0.7263 c = 0.0913	0.9971	1.812×10^{-4}	0.0125	6.38
5	55	a ₁ = 0.4239 k ₁ = 0.2490 a ₂ = 0.4239 k ₂ = 0.2490	0.8991	5.395×10^{-3}	0.0661	20.60
	70	a ₁ = 0.7415 k ₁ = 0.8413 a ₂ = 0.2641 k ₂ = 0.0856	0.9994	3.659×10^{-5}	0.0054	1.14
	85	a ₁ = 0.4497 k ₁ = 0.4682 a ₂ = 0.4497 k ₂ = 0.4682	0.9426	3.778×10^{-3}	0.0553	40.23
6	55	k = 0.5231 n = 0.5968	0.9804	9.397×10^{-4}	0.0292	8.12
	70	k = 0.6156 n = 0.6112	0.9831	9.602×10^{-4}	0.0295	11.26
	85	k = 0.7226 n = 0.6393	0.9897	6.088×10^{-4}	0.0235	15.54
7	55	a = 1.0244 k = 0.5450 n = 0.5830	0.9811	9.589×10^{-4}	0.0287	8.06
	70	a = 1.0212 k = 0.6351 n = 0.6002	0.9835	9.866×10^{-4}	0.0291	11.16
	85	a = 1.0131 k = 0.7352 n = 0.6326	0.9898	6.326×10^{-4}	0.0233	15.42
8	55	k = 0.3377 n = 0.5968	0.9804	9.397×10^{-4}	0.0292	8.12
	70	k = 0.4522 n = 0.6112	0.9831	9.602×10^{-4}	0.0295	11.26
	85	k = 0.6016 n = 0.6393	0.9897	6.088×10^{-4}	0.0235	15.54
9	55	a ₁ = -0.2519 a ₂ = 0.0180	0.8599	6.756×10^{-3}	0.0782	21.52
	70	a ₁ = -0.2760 a ₂ = 0.0201	0.7994	1.137×10^{-2}	0.1014	39.85
	85	a ₁ = -0.3008 a ₂ = 0.0224	0.7460	1.497×10^{-2}	0.1164	64.01
10	55	a = 1.0325 b = 3.4132	0.9733	2.042×10^{-1}	0.4299	17.33
	70	a = 0.7901 b = 2.3519	0.9864	1.376×10^{-1}	0.3528	14.95
	85	a = 0.7351 b = 1.6492	0.9730	2.736×10^{-1}	0.4976	18.51

Table 6.5: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of raw *pinhão* at different temperatures considering X_e determined experimentally.

Eq	T (°C)	Estimated values	R^2	χ^2	RMSD	MRD (%)
1	55	k = 0.4820	0.9964	2.673E-04	0.0160	12.98
	70	k = 0.6797	0.9981	1.318E-04	0.0112	29.27
	85	k = 0.8024	0.9967	8.610E-05	0.0091	36.10
2	55	a = 0.9666 k = 0.4655	0.9976	1.876E-04	0.0130	11.93
	70	a = 0.9964 k = 0.6772	0.9981	1.378E-04	0.0112	28.87
	85	a = 0.9993 k = 0.8018	0.9987	9.060E-05	0.0091	36.02
3	55	a = 0.3222 k = 0.4655 b = 0.3222 g = 0.4655 c = 0.3222 h = 0.4655	0.9976	2.376E-04	0.0130	11.93
	70	a = 0.3321 k = 0.6772 b = 0.3321 g = 0.6772 c = 0.3321 h = 0.6772	0.9981	1.745E-04	0.0112	28.87
	85	a = 0.3331 k = 0.8018 b = 0.3331 g = 0.8018 c = 0.3331 h = 0.8018	0.9987	1.148E-04	0.0091	36.02
4	55	a = 0.9624 k = 0.4832 c = 0.0103	0.9980	1.678E-04	0.0120	25.27
	70	a = 0.9904 k = 0.7086 c = 0.0127	0.9992	6.172E-05	0.0073	84.67
	85	a = 0.9953 k = 0.8234 c = 0.0075	0.9992	6.099E-05	0.0072	88.22
5	55	a ₁ = 0.4833 k ₁ = 0.4655 a ₂ = 0.4833 k ₂ = 0.4655	0.9976	2.097E-04	0.0130	11.93
	70	a ₁ = 0.4982 k ₁ = 0.6772 a ₂ = 0.4982 k ₂ = 0.6772	0.9981	1.540E-04	0.0112	28.87
	85	a ₁ = 0.4996 k ₁ = 0.8018 a ₂ = 0.4996 k ₂ = 0.8018	0.9987	1.013E-04	0.0091	36.02
6	55	k = 0.5328 n = 0.8976	0.9996	3.165E-05	0.0054	19.15
	70	k = 0.6979 n = 0.9554	0.9985	1.108E-04	0.0100	21.64
	85	k = 0.8139 n = 0.9674	0.9989	7.826E-05	0.0084	27.79
7	55	a = 0.9970 k = 0.5297 n = 0.9006	0.9996	3.286E-05	0.0053	18.88
	70	a = 1.0068 k = 0.7052 n = 0.9489	0.9985	1.142E-04	0.0099	21.28
	85	a = 1.0057 k = 0.8202 n = 0.9622	0.9989	8.071E-05	0.0083	27.15
8	55	k = 0.4959 n = 0.8976	0.9996	3.165E-05	0.0054	19.15
	70	k = 0.6863 n = 0.9554	0.9985	1.108E-04	0.0100	21.64
	85	k = 0.8082 n = 0.9674	0.9989	7.826E-05	0.0084	27.79
9	55	a ₁ = -0.2882 a ₂ = 0.0201	0.9027	7.546E-03	0.0826	194.81
	70	a ₁ = -0.3332 a ₂ = 0.0252	0.7891	1.564E-02	0.1190	1049.85
	85	a ₁ = -0.3397 a ₂ = 0.0258	0.7149	2.030E-02	0.1355	1965.80
10	55	a = -2.4071 b = -0.0759	0.9937	6.327E-02	0.2393	8.10
	70	a = -1.8458 b = -0.0347	0.9666	3.387E-01	0.5535	13.11
	85	a = -1.4093 b = 0.0117	0.9839	1.626E-01	0.3836	8.20

Table 6.6: Parameter estimation, R^2 , χ^2 , RMSD, and MRD of the ten drying models for air drying of cooked *pinhão* at different temperatures considering X_e determined experimentally.

Eq	T (°C)	Estimated values	R^2	χ^2	RMSD	MRD (%)
1	55	k = 0.5196	0.9906	6.412E-04	0.0247	28.14
	70	k = 0.5968	0.9888	7.527E-04	0.0268	38.92
	85	k = 0.6891	0.9914	5.532E-04	0.0230	43.83
2	55	a = 0.9653 k = 0.5010	0.9919	5.800E-04	0.0229	25.06
	70	a = 0.9660 k = 0.5748	0.9900	7.096E-04	0.0253	35.86
	85	a = 0.9603 k = 0.6601	0.9930	4.757E-04	0.0207	40.36
3	55	a = 0.4220 k = 0.3024 b = 0.2924 g = 0.8806 c = 0.2924 h = 0.8806	0.9991	8.069E-05	0.0076	3.79
	70	a = 0.3220 k = 0.5748 b = 0.3220 g = 0.5748 c = 0.3220 h = 0.5748	0.9900	8.988E-04	0.0253	35.86
	85	a = 0.3201 k = 0.6601 b = 0.3201 g = 0.6601 c = 0.3201 h = 0.6601	0.9930	6.026E-04	0.0207	40.36
4	55	a = 0.9528 k = 0.5749 c = 0.0355	0.9971	2.202E-04	0.0137	15.69
	70	a = 0.9552 k = 0.6546 c = 0.0323	0.9960	2.969E-04	0.0160	39.29
	85	a = 0.9510 k = 0.7263 c = 0.0240	0.9971	2.090E-04	0.0134	34.52
5	55	a ₁ = 0.4220 k ₁ = 0.3024 a ₂ = 0.5849 k ₂ = 0.8806	0.9991	7.120E-05	0.0076	3.79
	70	a ₁ = 0.4830 k ₁ = 0.5748 a ₂ = 0.4830 k ₂ = 0.5748	0.9900	7.930E-04	0.0253	35.86
	85	a ₁ = 0.4802 k ₁ = 0.6601 a ₂ = 0.4802 k ₂ = 0.6601	0.9930	5.317E-04	0.0207	40.36
6	55	k = 0.5934 n = 0.8532	0.9976	1.702E-04	0.0124	8.26
	70	k = 0.6753 n = 0.8307	0.9969	2.219E-04	0.0142	11.78
	85	k = 0.7689 n = 0.8211	0.9993	4.437E-05	0.0063	12.38
7	55	a = 1.0109 k = 0.6041 n = 0.8443	0.9977	1.725E-04	0.0122	7.89
	70	a = 1.0110 k = 0.6863 n = 0.8226	0.9970	2.271E-04	0.0140	11.69
	85	a = 1.0019 k = 0.7709 n = 0.8197	0.9993	4.663E-05	0.0063	12.26
8	55	k = 0.5424 n = 0.8532	0.9976	1.702E-04	0.0124	8.26
	70	k = 0.6234 n = 0.8307	0.9969	2.219E-04	0.0142	11.78
	85	k = 0.7261 n = 0.8211	0.9993	4.437E-05	0.0063	12.38
9	55	a ₁ = -0.3067 a ₂ = 0.0229	0.8755	8.959E-03	0.0900	93.39
	70	a ₁ = -0.3088 a ₂ = 0.0225	0.7994	1.424E-02	0.1135	207.08
	85	a ₁ = -0.3231 a ₂ = 0.0241	0.7460	1.727E-02	0.1250	305.01
10	55	a = -1.6609 b = 0.2215	0.9977	2.054E-02	0.1363	3.26
	70	a = -1.8089 b = 0.0943	0.9859	1.429E-01	0.3595	9.74
	85	a = -1.3669 b = 0.1555	0.9899	1.023E-01	0.3043	6.49

Calculation of effective diffusivity and activation energy

Experimental results were interpreted using Fick's diffusion equation (eq.14). Values of D_{eff} for different temperatures, calculated considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$ and using value of X_e determined experimentally are presented in Tables 6.7 and 6.8, respectively. As expected, the values of D_{eff} increased with increasing temperature. The effective diffusivities of dried samples at 55-85° C varied in the range of 1.64 and 4.52 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for raw *pinhão* and in the range of 1.18 and 3.17 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for cooked *pinhão*. These values are comparable to 2-4.2x10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for drying garlic slices in temperature range of 50-90° C (Madamba, Driscoll, & Buckle, 1996), drying of corn 0.948-1.768x10⁻¹⁰ m² s⁻¹ in temperature range of 55-70° C (Doymaz & Pala, 2003), drying of *Curcuma longa* Rhizomes 1.77-9.30 x10⁻¹⁰ m² s⁻¹ in temperature range of 60-100° C (Mulet, Blasco, García-Reverter, & García-Pérez, 2005), drying of hydrated native corn starch at 60°C, 5-23 x10⁻¹⁰ m² s⁻¹ (Uzman & Sahbaz, 2000), drying of two different granular starches 1-100 x10⁻¹⁰ m² s⁻¹ in the temperature range of 40-100°C (Marousis, Karathanos, & Saravacos, 1989), among others. Values of D_{eff} calculated using the approximation for X_R ($X_R = \frac{X}{X_0}$) were smaller than values calculated using X_e determined experimentally because values of X_R using the approximation are higher. Values for cooked *pinhão* were smaller than values for raw *pinhão* probably due to the gelatinization of starch. As this seed have a high content of starch (Cordenusi et al., 2002; Cladera-Olivera et al., 2008), high degree of starch gelatinization (in cooked *pinhão*) might affect the cell structure and increase the internal resistance to moisture movement, which resulted in lower diffusivity (Maté, Quartaert, Meerkink, & van't Riedt, 1998). Similar results were obtained by Leeratanarak, Sakamon, & Chiewchan (2006) comparing different times of blanching for drying of potato chips. However, comparing effective diffusivities of cooked and normal tarhana dough, a traditional Turkish fermented food product, Ibanoglu & Maskan (2002) reported greater values for cooked samples under the same drying conditions.

Table 6.7: Effective diffusivities for raw and cooked *pinhão* at different drying temperatures, considering the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$.

Temperature	Effective diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) $\times 10^{10}$		Activation energy (kJ mol^{-1})	
	Raw <i>pinhão</i>	Cooked <i>pinhão</i>	Raw <i>pinhão</i>	Cooked <i>pinhão</i>
55° C	1.64	1.18	20.93	10.17
70° C	2.20	1.34		
85° C	3.12	1.61		

Table 6.8: Effective diffusivities for raw and cooked *pinhão* at different drying temperatures, considering X_e determined experimentally.

Temperature	Effective diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)		Activation energy (kJ mol^{-1})	
	Raw <i>pinhão</i>	Cooked <i>pinhão</i>	Raw <i>pinhão</i>	Cooked <i>pinhão</i>
55° C	3.33×10^{-10}	2.72×10^{-10}	9.94	4.93
70° C	3.99×10^{-10}	2.99×10^{-10}		
85° C	4.52×10^{-10}	3.17×10^{-10}		

The activation energy (E_a) was calculated by plotting the natural logarithm of D_{eff} versus reciprocal of the absolute temperature as presented in Figure 6.7 and 6.8 (considering the approximation for X_R and the value calculated using experimental X_e , respectively).

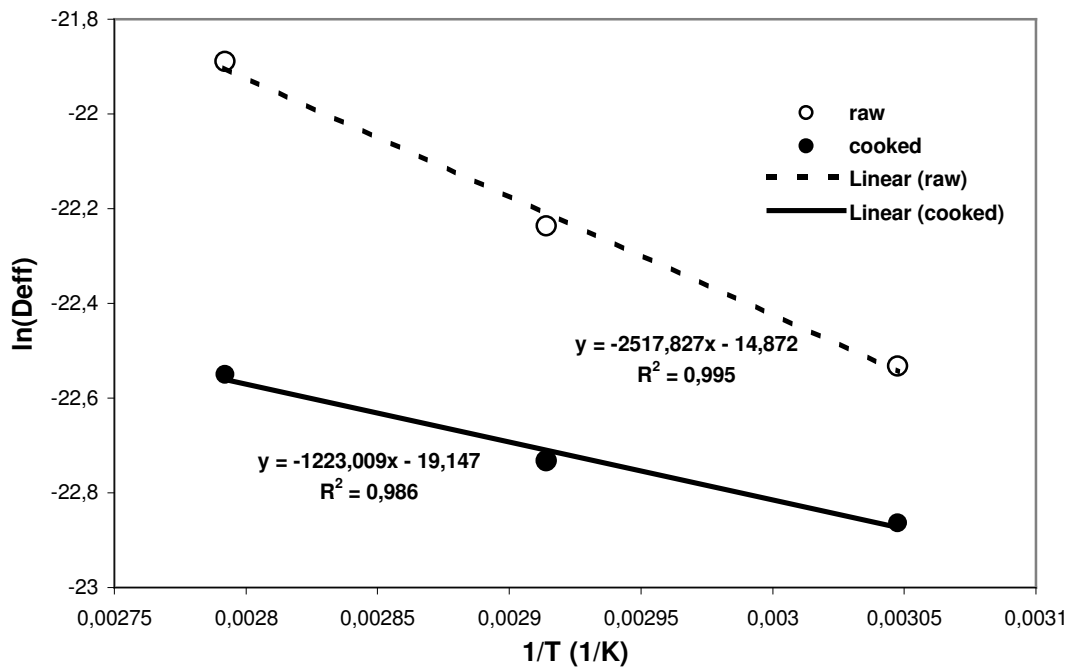


Figure 6.7. Arrhenius-type relationship between the effective diffusivity and absolute temperature for raw and cooked *pinhão* using the simplification $X_R = \frac{X}{X_0}$.

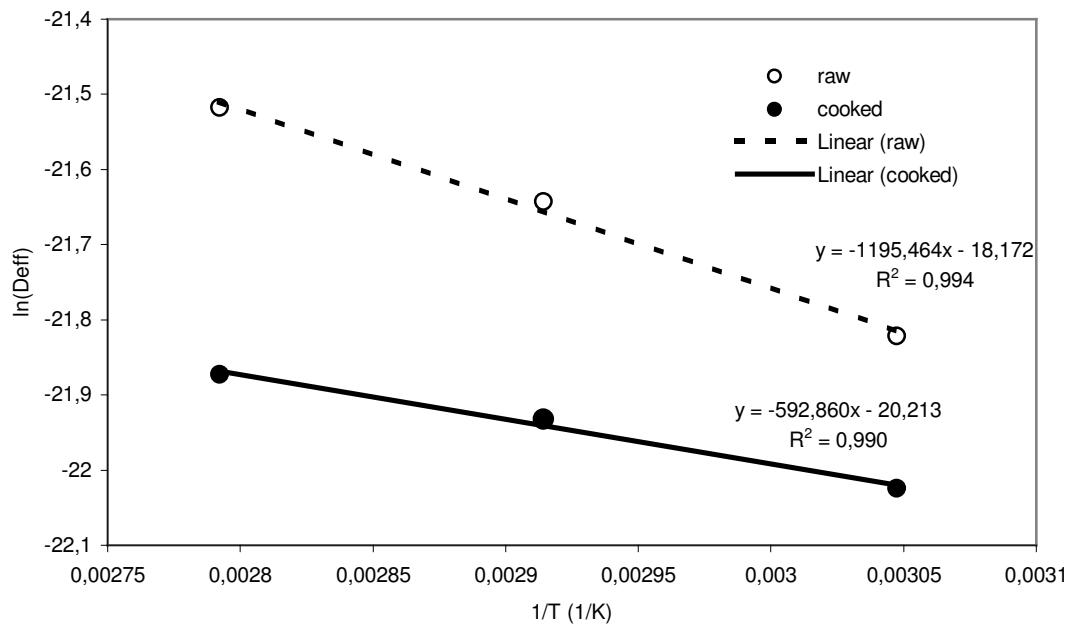


Figure 6.8. Arrhenius-type relationship between the effective diffusivity and absolute temperature for raw and cooked *pinhão* using the experimental value of X_e to calculate X_R .

The plots were found to be a straight line ($r^2 > 0.98$) in the range of air temperatures studied, indicating Arrhenius dependence. The activation energy for diffusion calculated from the slopes of straight lines of Figure 6.7 was found to be 20.93 kJ mol⁻¹ for raw *pinhão* and 10.17 kJ mol⁻¹ for cooked *pinhão*. Using data of Figure 6.8, values found were 9.94 kJ mol⁻¹ for raw *pinhão* 4.93 kJ mol⁻¹ for cooked *pinhão*. Cooking resulted in a decrease in the activation energy. This is an indication of the lower energy needed to remove water from *pinhão* cooked prior to drying. Similar results were obtained comparing cooked and normal tarhana dough (Ibanglu & Maskan, 2002). However this is not in concordance with values for D_{eff} obtained. Values of E_a obtained in this work for *pinhão* are lower than the range of 15 and 95 kJ mol⁻¹ reported by several authors for various foods (Guiné & Fernandes, 2006; Doymaz, 2004). However, in various cases, calculations were made using the simplification for X_R . Marousis et al. (1989) obtained values between 3.9 and 9.2 kcal mol⁻¹ for different granular starches (16.3-38.5 kJ mol⁻¹) and Uzman & Sahbaz (2000) obtained values between 13.8 and 20.5 kJ mol⁻¹ for hydrated native corn starch.

Conclusions

In this work, the drying kinetics of raw and cooked *pinhão* were investigated at 55, 70 and 85°C. The Page and Logarithmic models are suitable to predict the moisture ratio of *pinhão* in a thin layer drying kinetics. The effective moisture diffusivity increased as the drying air temperature increased. Effective diffusivity values varied from 1.64 to 4.52 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for raw *pinhão* and from 1.18 to 3.17 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for cooked *pinhão*. The high degree of starch gelatinization might affect the cell structure and increase the internal resistance to moisture movement for cooked *pinhão*. The temperature dependence of the effective diffusivity was described by an Arrhenius type equation. The activation energy was found to be 20.93 or 9.94 kJ mol⁻¹ for raw *pinhão* using or not the simplification for X_R , respectively; and 10.17 or 4.93 kJ mol⁻¹ for cooked *pinhão*.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) and “Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul” (FAPERGS) from Brazil.

References

- Babalis, S.J., & Belessiotis, V.G. (2004). Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering*, 65, 449–458.
- Babalis, S.J., Papanicolaou, E., Kyriakis, N., & Belessiotis, V.G. (2006). Evaluation of thin-layer drying models for describing dryin kinetics of figs (*Ficus carica*). *Journal of Food Engineering*, 75, 205–214.
- 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). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 900-907.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Dolli, C., Souza, A.G., & Lajolo, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford, UK: Clarendon Press.
- Doymaz, I. (2004). Convective air drying characteristics of thin layer carrots. *Journal of Food Engineering*, 61, 359-364.
- Doymaz, I., & Pala, M. (2003). The thin-layer drying characteristics of corn. *Journal of Food Engineering*, 60, 125-130.
- Guiné, R.P.F., & Fernandes, R.M.C. (2006). Analysis of the drying kinetics of chestnuts. *Journal of Food Engineering*, 76, 460-467.
- Ibanoglu, S.; Maskan, M. (2002). Effect of cooking on the drying behaviour of tarhana dough, a wheat flour-yogurt mixture. *Journal of Food Engineering*, 54, 119-123.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B, & Marinos-Kouris, D. (1992). Drying kinetics of onions and green peppers. *Drying Technology*, 10 (4), 995-1011.
- Krodida, M.K., Karathanos, V.T., Maroulis, Z.B., & Marinos-Kouris, D. (2003). Drying kinetics of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, 59, 391-403.
- Leeratanarak, N.; Sakamon, D., & Chiewchan, N. (2006). Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, 77, 635-643.
- Lopez, A., Iguaz, A., Esnoz, A., & Virseda, P. (2000). Thin layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market. *Drying Technology*, 18, 995-1006.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H., & Buckle, K.A. (1996). The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, 29, 75-97.

- Marousis, S.N., Karathanos, V.T., Saravacos, G.D. (1989). Effect of sugars on the water diffusivity in hydrated granular starches. *Journal of Food Science*, 54, 1496-1552.
- Maté, J.I., Quartaert, C., Meerdink, G., & Van't Ried, K. (1998). Effect of blanching on structural quality of dried potato slices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 676-681.
- Mulet, A., Blasco, M., García-Reverter, J., García-Pérez, J.V. (2005). Drying kinetics of *Curcuma longa* Rhizomes. *Journal of Food Science*, 70, 318-323.
- Olivas, R., Molina, F.J., Pérez, A., & Ortega, E. (1999). Development of mathematical model for drying of jalapeño peppers in batch process. *Conference in meeting of American Institute of Chemical Engineers*, New York, USA.
- Peleg, M. (1993). Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Processing Engineering*, 16(1), 21-37.
- Statistica 7.0* software. Statsoft, Tulsa, OK, USA.
- Thakor, N.J., Sokhansanj, S., Sosulski, F.W., & Yannacopoulos, S. (1999). Mass and dimensional changes of single canola kernels during drying. *Journal of Food Processing Engineering*, 40, 153-160.
- Uzman, D., Sahbaz, F. (2000). Drying kinetics of hydrated and gelatinized corn starches in the presence of sucrose and sodium chloride. *Journal of Food Science*, 65, 115-122.
- Zandavalli, R.B., Dillenburg, L.R., & de Souza, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.

7 CAPÍTULO VII – Artigo 5: “Modeling water adsorption isotherms of *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process”

Artigo submetido para publicação na revista *Journal of Food Science*.

Modeling water adsorption isotherms of *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process

Florencia Cladera-Olivera¹, Ana Carolina Pettermann²; Caciano Pelayo Zapata Noreña², Keiko Wada¹, Ligia Damasceno Ferreira Marczak^{1*}

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.

* Corresponding author: Tel.: +55 51 33083304; fax: +55 51 33083277. E-mail: ligia@enq.ufrgs.br

Abstract

Moisture adsorption isotherms of *pinhão* flour were determined at temperatures ranging from 10 to 40°C and water activity ranging from 0,11 to 0,98. Results show that the Chirife model most appropriately represents the experimental data. The isosteric heat of sorption (differential enthalpy) was calculated and decreased as moisture content increased, becoming almost constant at 0.3 kg water kg⁻¹ dry solids. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to adsorption isotherms and the isokinetic temperature for *pinhão* flour was calculated by plotting the differential enthalpy versus differential entropy. It was found that the adsorption process investigated was enthalpy controlled.

Keywords: *Pinhão*, *Araucaria angustifolia*, flour, sorption isotherms, thermodynamic properties.

Introduction

Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) belongs to the Araucariaceae family and is the most economically important native conifer species in Brazil (Zandavalli, Dillenburg & de Souza, 2004). It is found in both Argentina and Brazil, stretching from southern states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul to northern Argentina. People in the South of Brazil usually consume the seeds of this tree, known as *pinhão* after being cooked and peeled or they are used as raw flour for regional dishes. *Pinhão* is considered a source of starch, dietary fiber, magnesium and copper and its intake produces a low glycemic index (Cordenunsi, Menezes, Genovese, Dolli, Souza & Lajolo, 2004). *Pinhão* is a seasonal product, which is produced from April to August. Since the seeds have a high moisture content, they can be easily contaminated by mushrooms during the stockpiling, jeopardizing its commercialization. Nutritional and technological aspects of *pinhão* are scarcely found in scientific literature and there are no reports at all about moisture sorption models for *pinhão* flour.

The sorption isotherms describe the relationship between water activity (equilibrium relative humidity) and the equilibrium moisture content of a given food at constant temperature; these represent an extremely valuable tool for food scientists and technologists since it can be used to predict potential changes in food stability, for storing method determination, packaging and ingredients selection, design and optimization of drying equipment. Several mathematical equations can be found in literature describing water sorption isotherms and nine of these equations are used in this work.

Thermodynamics is one of the approaches used in order to understand the properties of water and calculate energy requirements associated with heat and mass transfer in biological systems. Some thermodynamic functions employed in the analysis of sorption behavior in biological systems include the total heat of sorption, differential enthalpy, differential entropy and enthalpy-entropy compensation, which are calculated from sorption isotherms. The total heat of sorption (ΔH) is the total energy required to transfer water molecules from vapor state into a solid surface or vice-versa. It is useful, for example, in predictive drying models and in the design of drying equipment (Fasina, 2006). The isosteric heat of sorption or differential enthalpy (Δh) is the total heat of sorption minus the latent heat of vaporization for water and is a measure of the water-solid binding strength (McMinn & Magee, 2003). This is a vital property, which is employed for both design work and qualitative understanding of the water state on the food surface (Tolaba, Peltzer, Enriquez & Pollio, 2004). The differential entropy (Δs) of a material is proportional to the number of available sorption sites at a specific energy

level (Madamba, Driscoll & Buckle, 1996). Gibbs free energy (ΔG) may be indicative of the affinity of sorbents for water and provides a criterion to whether water sorption occurs as a spontaneous process or not (Telis, Gabas, Menegalli & Telis-Romero, 2000; Apostolopoulos & Gilbert, 1990). Enthalpy-entropy compensation theory (or isokinetic theory) is used to evaluate physical and chemical phenomena such as sorption reactions. The theory states, in order to minimize free energy changes due to these phenomena, that: (i) the compensation (by changing Δh or Δs) arises from the nature of the interaction between the solute and solvent causing the reaction and (ii) the relationship between the enthalpy and entropy for a specific reaction is linear (Labuza, 1980; Madamba et al., 1996). Ferro-Fontan, Chirife, Sancho & Iglesias (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods, which is confirmed by several other authors (Madamba et al., 1996; Telis et al., 2000; McMinn & Magee, 2003; Fasina, 2006).

The present work aims to: (1) obtain adsorption isotherms of *pinhão* flour at selected temperatures by using mathematical models described in literature, (2) determine some thermodynamic functions (differential enthalpy and entropy) and (3) evaluate the application of the enthalpy-entropy compensation theory. Since information on *pinhão* flour has never been placed in literature, the proximate composition of this product was also determined.

Materials and methods

Experimental procedure

Materials

The chemicals were from Quimex (São Paulo, SP, Brazil), Labsynth (Diadema, SP, Brazil), Nuclear (Diadema, SP, Brazil) and Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brazil).

The *Araucaria angustifolia* seeds used in this study were purchased at a local market (Porto Alegre, RS, Brazil). The seeds were cleaned with abundant water, dried at ambient conditions for 24-48 h, selected and stored at -20° C in polythene bags.

Flour production

Firstly the seeds of *pinhão* were defrozen at the ambient condition. Then, the seeds were peeled manually with a knife, the internal coat was removed and the seeds were cut into 5 mm thick slices

approximately. After that, the slices were dried in a convective bin dryer (designed in the Institute of Food Science and Technology of Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil) at 70°C for 10 h and finally milled to flour in a variable speed rotor mill (Pulverisette 14 - Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) to pass a Tyler N° 35 mesh screen.

Proximate composition

Proximate composition (moisture, protein, fat, ash, crude fiber, starch), total acidity and pH of the *pinhão* flour were determined. The total protein content was determined by the Kjeldahl method according to the method 979.09 of AOAC (1990), using a Tecator digester (Perstorp Analytical Co., Sweden). The conversion factor used was %N x 5.75. Ash was determined by incineration in a muffle furnace (Temco, Iowa, USA) at 550° C (method 923.03 of AOAC, 1990). Crude fiber was determined as ash after acidic and basic digestion according to the Method 962.09 of AOAC (1990). Lipids were extracted in a Soxhlet extractor (Tecnal, Piracicaba, SP, Brazil) with petroleum ether (6 h) without acid digestion and were determined gravimetrically. Starch was determined by direct acid hydrolysis and by determining the amount of glucose in filtrate with Lane-Eynon volumetric method (Pearson, 1975). Moisture content was calculated through the weight loss of a 10 g sample after heated in a conventional oven at 105°C (Biomatic 303, Porto Alegre, RS, Brazil) until attaining constant weight. Water activity (at 25° C) was determined in a water activity instrument (*AquaLab 3TE*-Decagon, Pullman, WA, USA). For pH analysis, 10 g of the sample were mixed with 75 mL of water at 25 °C and the pH was measured after 1 h with a digital pH-meter (Quimis Q-400M, São Paulo, Brazil). Total acidity was determined with 0.1 N sodium hydroxide titration, by using phenolphthalein as indicator, according to the Method 942.15 (AOAC, 1990) and expressed as mL of NaOH 0.1 N g⁻¹. Analyses were carried out in triplicate and results were expressed as average value ± standard deviation in percentage and in wet basis (wb).

Adsorption isotherms

Adsorption isotherms were determined through the employment of the static gravimetric method recommended by the COST 90 Project (Speiss & Wolf, 1983) using 10 saturated salt solutions (lithium chloride, potassium acetate, magnesium chloride, potassium carbonate, potassium nitrite, sodium chloride, potassium chloride, barium chloride and copper sulfate) with relative humidities ranging from 11% to 98% (Young, 1967). Samples of about 5 g of *pinhão* flour were placed in small

plastic cups and then stored inside sealed jars, having their respective solution for each different relative humidity. The jars were placed in an air-circulating, thermally-insulated, temperature-controlled equipment (BOD TE 381 Tecnal, Piracicaba, SP, Brazil) maintained at the specified temperature within $\pm 0.3^\circ \text{C}$, until equilibrium had been reached (between 30 and 40 days). After the first 15 days, samples were weighed every 4 days in order to verify if equilibrium had been reached in analytical balance. With the purpose of preventing microbial spoilage of samples, crystalline tymol was placed in the jars where high water activities occurred ($a_w > 0.7$) (Wolf, Spiess & Jung, 1985). After the equilibrium had been reached, moisture content was determined as described above.

Data analysis

Isotherm models

The experimental data for the adsorption isotherms obtained was fitted to nine moisture sorption isotherm models presented in Table 1 using the non-linear regression module of *Statistica 5.0* software (Statsoft, Tulsa, OK, USA). Regressions were repeated with various initial estimated values both above and below those that had been calculated to confirm whether or not convergence was reliable (Peleg, 1993). For BET model only values of $a_w < 0.5$ were used.

Table 7.1: Sorption isotherm models used in this work.

Name of the equation	Equation
BET (Brunauer et al., 1938)	$\frac{aw}{(1-aw).X} = \frac{1}{X_m.C} + \frac{(C-1).aw}{X_m.C}$
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Van den Berg, 1985)	$X = \frac{X_m.C.K.aw}{(1-K.aw) \times (1-K.aw + C.K.aw)}$
Halsey (Halsey, 1948)	$aw = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right)$
Peleg (Peleg, 1993)	$X = k_1.aw^{n_1} + k_2.aw^{n_2}$
Oswin (Lomauro et al., 1985)	$X = A \left(\frac{aw}{1-aw}\right)^B$
Chung - Pfof (Chung & Pfof, 1967)	$\ln(aw) = -A.exp(-B.X)$
Henderson (Henderson, 1952)	$(1-aw) = \exp(A.X^B)$
Chirife (Castillo et al., 2003)	$X = \exp[A + B.\ln(C - \ln aw)]$
Smith (Smith, 1947)	$X = A + (B.\log(1-aw))$

Abbreviations: X , equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); aw , water activity; X_m , monolayer moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids); A , B , C , K , k_1 , k_2 , n_1 , n_2 , k , are parameters of the equations.

The goodness of fit of the different models was evaluated with the coefficient determination (r^2) and the mean relative deviation modulus (MRD). MRD has been widely adopted throughout the literature to evaluate the accuracy of the fit of isotherm models and is defined by:

$$MRD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{ei} - X_{pi}|}{X_{ei}} \quad (1)$$

where X_{ei} and X_{pi} are, respectively, the measured and predicted equilibrium moisture content (kg water kg⁻¹ dry solids) and N is the number of data points. The lower the values of MRD the better fit of the model and MRD values below 10% generally indicate an adequate fit for practical purposes (Lomauro, Bakshi & Labuza, 1985).

Statistical differences between the isotherms were tested using Tukey's Studentized range test for variable temperature.

Calculation of the isosteric heat (differential enthalpy) of adsorption and the differential entropy

The differential enthalpy and entropy of sorption can be determined from moisture sorption data by using the following equation (Fasina, Sokhansanj & Tyler, 1997; Fasina, Ajibola & Tyler, 1999):

$$(\ln aw)_x = -\frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta s}{R} \quad (2)$$

where aw represents the water activity, Δh the differential enthalpy of sorption (J mol^{-1}), Δs the differential entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), R the universal gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), X the equilibrium moisture content (kg water kg^{-1} dry solids) and T the absolute temperature (K).

The total heat of sorption ΔH (J mol^{-1}) can be obtained from the following equation:

$$\Delta H = \Delta h + \Delta H_{vap} \quad (3)$$

where ΔH_{vap} is the latent heat of vaporization of free water (J mol^{-1}).

The differential enthalpy of sorption (Δh) was calculated with basis on Eq. (2), where $\ln(aw)$ was plotted versus $1/T$ for a certain moisture content thus determining the slope of the curve, which is equal to $-\Delta h/R$; the differential entropy is obtained from the linear coefficient ($\Delta s/R$) of the straight (McMinn & Magee, 2003). The model that best describes the experimental sorption data for *pinhão* flour was used to determine the aw value for each moisture content.

Enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory)

Ferro-Fontan et al. (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods and this is confirmed by several other authors (Madamba et al., 1996; Telis et al., 2000; McMinn & Magee, 2003; Fasina, 2006). The isokinetic temperature, evaluated from the slope of the straight, represents the temperature at which all reactions in series proceed at the same rate (Heyrovsky, 1970). The compensation theory proposes a linear relationship between Δh and Δs (Leffler & Grunwald, 1963; Telis et al., 2000; McMinn, Al-Muhtaseb & Magge, 2005):

$$\Delta h = T_{\beta} \cdot \Delta s + \Delta G_{\beta} \quad (4)$$

where T_{β} (K) is the isokinetic temperature and ΔG_{β} (J mol^{-1}) is the free energy at T_{β} and these values were obtained by linear regression. From a thermodynamic viewpoint, the free energy change (ΔG) can be used as an indicative of the sorbent affinity for water, hence providing a criterion as to whether

water sorption is a spontaneous ($\Delta G < 0$) or non-spontaneous ($\Delta G > 0$) process (Apostolopoulos & Gilbert, 1990).

As proposed by Krug, Hunter & Grieger (1976a, 1976b) a statistical analysis test can be used to corroborate the compensation theory, by comparing T_β with the harmonic mean temperature, defined as:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n (1/T)} \quad (5)$$

where n is the total number of isotherms used.

The compensation theory only applies if $T_\beta \neq T_{hm}$. An approximate $(1-\alpha)100\%$ confidence interval for T_β may be calculated from the following equation (Beristain, Garcia & Azuara, 1996; Telis et al., 2000):

$$T_\beta = T_\beta \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_\beta)} \quad (6)$$

where:

$$T_\beta = \frac{\sum (\Delta h - \overline{\Delta h})(\Delta s - \overline{\Delta s})}{\sum (\Delta s - \overline{\Delta s})^2} \quad (7)$$

and

$$\text{Var}(T_\beta) = \frac{\sum (\Delta h - \overline{\Delta G}_\beta - T_\beta \cdot \Delta S)^2}{(m-2) \cdot \sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (8)$$

where m is the number of $(\Delta h, \Delta s)$ data pairs, $\overline{\Delta h}$ the average enthalpy, $\overline{\Delta s}$ the average entropy and $\overline{\Delta G}_\beta$ the average free energy.

Results and discussion

Proximate composition

To prepare 1 kg of *pinhão* flour, 2,8 kg of *pinhão* (with coats) were necessary since roughly 30% of the seed weight is represented by its coats and its moisture content is very high (about 50% wb).

Moisture represents 5.83 ± 0.02 % (wb) of the *pinhão* flour and the water activity was 0.305 ± 0.030 (at 25°C). Starch is the main component with 63.9 ± 0.5 %. Other components included: protein, 5.29 ± 0.06 %; crude fiber, 1.54 ± 0.28 %; lipid 2.35 ± 0.05 % and ash 2.52 ± 0.10 %. These results show that *pinhão* flour is a good source of complex carbohydrates, just like raw *pinhão*. The acidity was found to be 3.02 ± 0.07 mL of 0.1N NaOH and pH was equal to 5.7 ± 0.1 .

Adsorption isotherms

Figure 7.1 shows the experimental values of equilibrium moisture content of *pinhão* flour as a function of water activity at different temperatures. The experimental data represent the mean of three replications. The standard deviation for the equilibrium moisture content (kg water kg^{-1} dry solids) of each experimental point was within the range of 0.0003-0.008. As expected, the equilibrium moisture content (EMC) decreased as the water activity (a_w) decreased at constant temperature. The adsorption isotherms of *pinhão* flour showed the typical sigmoid shape of Type II, according to the BET classification. This is in agreement with the results obtained for semolina and farina (Erbas, Ertugay & Certel, 2005), potato (McMinn & Magee, 2003; Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004), starch powders (Al-Muhtaseb, McMinn & Magee, 2004a) and for many other products. The main component of *pinhão* flour is starch (63.9% db), which consists of both crystalline and amorphous regions. The starch sorption isotherm is attributable to hydrogen-bonding of water molecules to the hydrogen-bonding of water molecules to the available hydroxyl groups of the substrate, i.e. those in the amorphous regions and on the surfaces of the crystallites (Urquhart, 1959). The crystalline regions typically exhibit resistance to solvent penetration. Hence, water affect is very small and the mobility of the amorphous regions is restricted. However, as the water activity increases, the sorbed moisture causes a subsequent swelling of the biopolymer, the degree of crystallinity decreases, and there is an increase availability of the polar groups to the water molecules and, finally, the swelled polysaccharide forms a solution (Al-Muhtaseb, McMinn & Magee, 2004a).

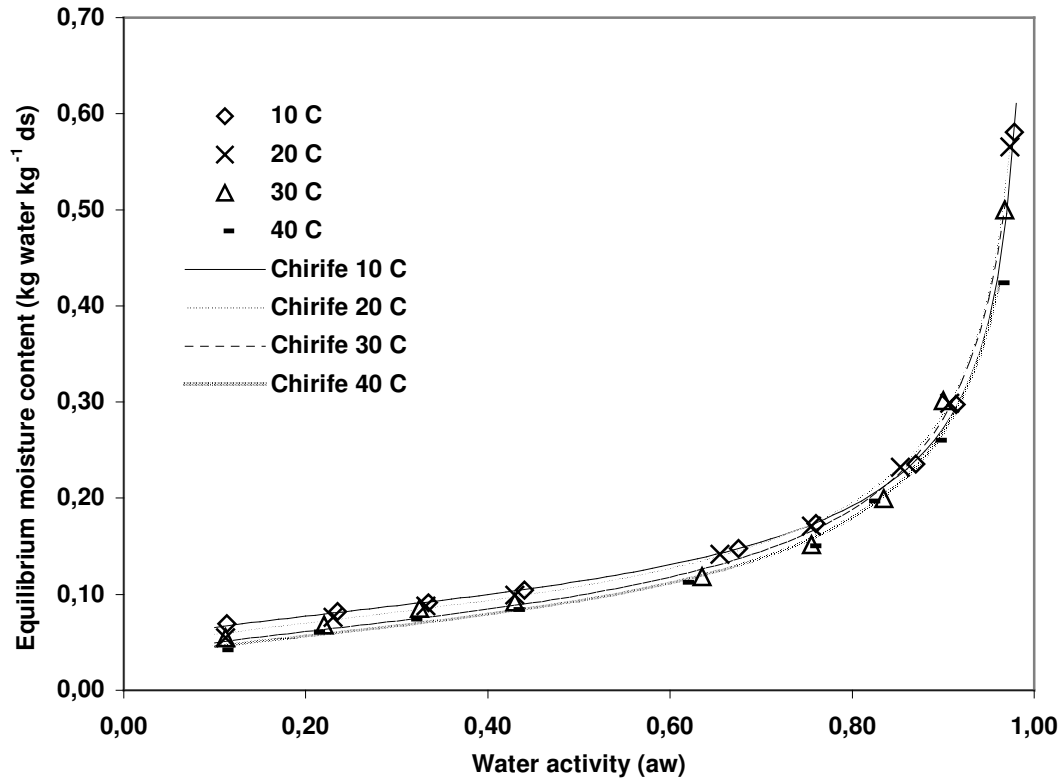


Figure 7.1: Experimental values of equilibrium moisture content (dry basis) as a function of water activity for *pinhão* flour at different temperatures.

The analysis of Figure 7.1 also indicates that, in the range of the temperature used (between 10 and 40° C), the adsorption isotherms of *pinhão* flour were close to each other at different temperatures. However, statistical differences between isotherms were tested using Tukey’s Studentized range test and difference ($p < 0.05$) was obtained between all temperatures except between 10 and 20°C. Since *pinhão* flour is rich in starch and protein, these components affect the sorption data considerably, because protein and starch are macromolecules rich in polar sites such as –OH and –H groups, which behave as active (polar) sorptions centres (Erbaş et al., 2005). For semolina, a product rich in both, starch and protein, Erbaş et al. (2005) found a significant effect of temperature (between 20 and 60°C) on sorption behavior; however, Hebrard et al. (2003) reported that changes in temperature (between 25 and 45°C) seemed to have no effect on the isotherms of this product.

Table 7.2 shows the fitting constants of the selected models, the coefficient determination and the mean relative deviation modulus (MRD). Chirife model best describes the experimental data

throughout the range of temperature studied, followed by the GAB model. The Chirife model gives MRD values ranging from 0.99% to 6.44% (average value 3.34%). Other empirical models (Halsey and Peleg) also give good fits with average MRD of 3.59 and 4.14 respectively (result not shown).

Table 7.2: Estimated values of coefficients and mean relative deviation modulus (MRD) obtained for selected sorption models applied to experimental adsorption data for pinhão flour

Model	Constant	Temperature				Average
		10° C	20° C	30° C	40° C	
BET(with experimental points at $a_w < 0.5$)	X_m	0.0605	0.0604	0.0558	0.0525	
	C	201,34	38.19	63.93	25.05	
	r^2	0.9650	0.9722	0.9516	0.9632	
	MRD (%)	3.45	3.43	3.13	4.68	3.67
GAB	X_m	0.0660	0.0604	0.0577	0.0517	
	C	241.3	70.5	89.8	40.2	
	K	0.8254	0.8768	0.8447	0.8978	
	r^2	0.9991	0.9961	0.9894	0.9962	
	MRD (%)	1.27	4.31	4.13	4.43	3.54
Halsey	A	0.00710	0.00897	0.00884	0.00759	
	B	2.09503	1.96381	1.91400	1.93544	
	r^2	0.9997	0.9997	0.9933	0.9956	
	MRD (%)	1.72	2.04	4.35	6.23	3.59
Peleg	k_1	0.18502	0.18967	0.13876	0.14688	
	k_2	0.57541	0.57390	0.51348	0.40888	
	n_1	0.56177	0.65265	0.44702	0.58879	
	n_2	16.64885	15.25297	10.62800	9.97588	
	r^2	0.9970	0.9979	0.9997	0.9981	
	MRD (%)	6.05	5.42	2.10	2.99	4.14
Oswin	A	0.11013	0.10747	0.10089	0.09685	
	B	0.43398	0.45991	0.46894	0.45679	
	r^2	0.9931	0.9963	0.9895	0.9971	
	MRD (%)	9.80	8.14	11.73	5.76	8.86
Chung-Pfost	A	2.41682	2.25529	2.30348	2.41938	
	B	9.71330	9.33380	10.06193	11.23833	
	r^2	0.8898	0.9009	0.8963	0.9306	
	MRD (%)	27.60	28.95	30.19	24.87	27.90
Henderson	A	-6.75778	-6.42535	-6.78527	-8.21692	
	B	0.93339	0.91137	0.91681	1.01031	
	r^2	0.9357	0.9504	0.9493	0.9655	
	MRD (%)	29.69	28.71	29.10	23.11	27.65
Chirife	A	-2.34507	-2.40885	-2.51639	-2.57765	
	B	-0.46009	-0.51916	-0.58317	-0.61225	
	C	-0.00237	0.00156	0.01105	0.02152	
	r^2	0.9998	0.9998	0.9946	0.9988	
	MRD (%)	0.99	2.18	6.44	3.77	3.34
Smith	A	0.02277	0.01549	0.01500	0.01746	
	B	-0.29683	-0.31182	-0.29315	-0.26405	
	r^2	0.9431	0.9513	0.9512	0.9747	
	MRD (%)	19.78	19.73	20.96	14.07	18.64

Treatments of sorption data according to the BET and GAB equations (theoretical models) allow the evaluation of monolayer moisture content values (X_m) of foods. This is an important parameter in food

storage and deterioration. The values of monolayer moisture content of *pinhão* flour estimated with BET and GAB models can also be observed in Table 7.2 and are in the acceptable range for food products. Labuza (1984) indicated 10% (db) as the maximum monolayer moisture content for foods. The monolayer values decreased as temperature increased calculated by both equations. Similar results were found by several authors (McLaughlin & Magee, 1998; Cassini, Marczak & Noreña, 2006; Erbas et al., 2005; Ayranci & Duman, 2005). The X_m values obtained using BET and GAB models were approximately equal to each other. It has been observed by several authors that the monolayer moisture content by BET is lower than the GAB value (Timmermann, Chirife & Iglesias, 2001).

Isosteric heat of sorption (differential enthalpy) and differential entropy

The differential enthalpies of adsorption of *pinhão* flour were calculated by applying Eq. (2). The Chirife model, which best describes the experimental adsorption data, has previously been used to determine aw values for each equilibrium moisture content. Fig. 7.2 shows the results obtained, where the differential enthalpy of adsorption was plotted against the equilibrium moisture content. The analysis of this figure reveals that the differential enthalpy has a strong dependence on moisture content at low equilibrium moisture contents, since the energy required for sorption increases at low equilibrium moisture contents. Isosteric heats of sorption are high at low moisture contents (<0.15 kg water kg^{-1} ds), decrease sharply as the moisture content increases and become almost constant at 0.3 kg water kg^{-1} ds.

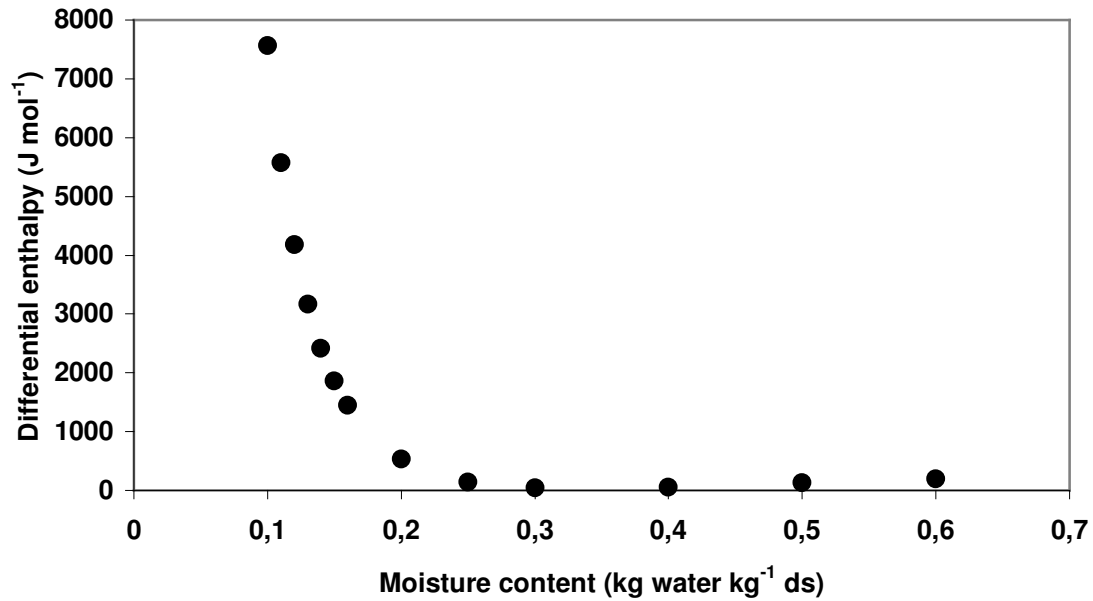


Figure 7.2: Differential enthalpy of adsorption of *pinhão* flour as a function of equilibrium moisture content.

The Δs values for sorption at given moisture content were also calculated by linear regression using Eq. (2). It was assumed that, at a specific moisture content, Δh and Δs did not vary with temperature (Aguerre, Suarez & Viollaz, 1986). These results are shown in Fig.7.3, which presents the differential entropy as a function of the moisture content. This figure indicates that the differential entropy also displays a strong dependence on moisture content at low equilibrium moisture contents and increases sharply at moisture content below 0.15 kg water kg⁻¹ ds.

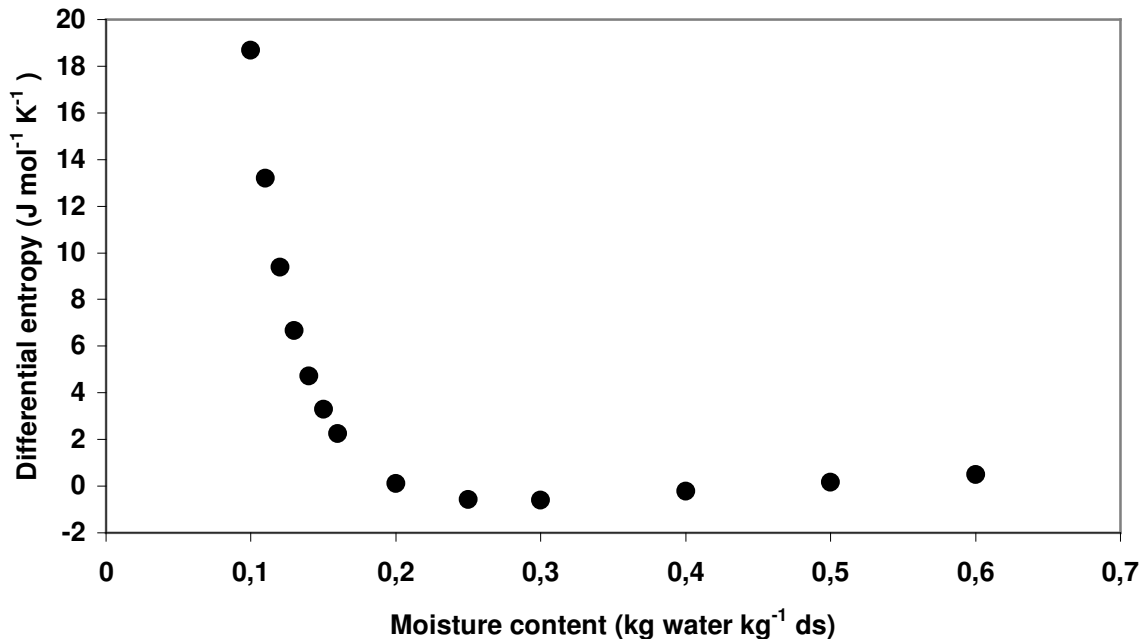


Figure 7.3: Differential entropy of adsorption of *pinhão* flour as a function of equilibrium moisture content.

Enthalpy-entropy compensation theory

Figure 7.4 shows the differential enthalpy (Δh) versus differential entropy (Δs). As can be noted, a linear relation between these variables was obtained (with a coefficient determination $r^2 = 0.993$), indicating that compensation exists. The parameters T_β and ΔG_β (Eq.4) were calculated from the data by means of linear regression. The isokinetic temperature (T_β) is the temperature at which all sorption reactions will take place at the same rate. A value of 398 ± 18 K (within a 95% confidence interval) for adsorption of *pinhão* flour was found. For adsorption isotherms of starch materials, McMinn et al (2005) found values between 366.8 and 466.8 K. For quinoa grains, Tolaba et al. (2004) found a value of 361.0 K, for garlic, Madamba et al. (1996) found a value of 348 ± 9 K, for oatmeal biscuit and oat flakes, McMinn, McKee & Magee (2007) found values of 430.9 ± 1.88 and 443.4 ± 0.91 , respectively. Values between 458 and 475 K were obtained for adsorption and desorption of persimmon skin and pulp (Telis et al., 2000). The harmonic mean temperature (Eq.5) was calculated and a value of 297.7 K was found. This value is significantly different from T_β , confirming the suitability of the isokinetic theory.

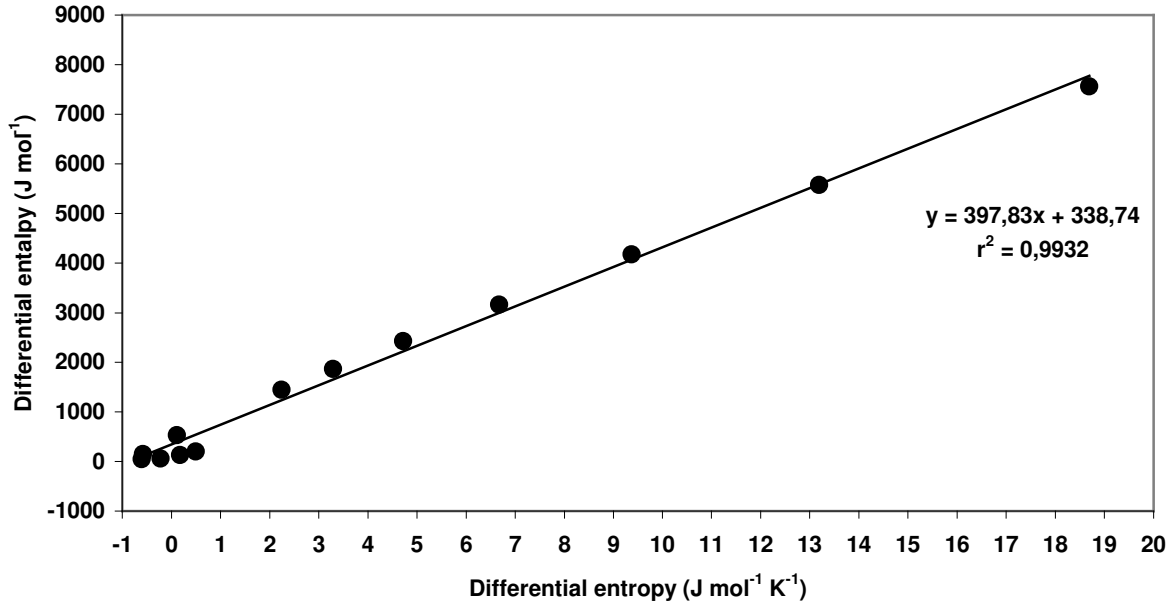


Figure 7.4: Differential enthalpy as a function of differential entropy for *pinhão* flour.

According to Leffler (1955), if $T_\beta > T_{hm}$ the process is enthalpy driven, while if $T_\beta < T_{hm}$ the process is entropy controlled. As the former condition is satisfied in this study, adsorption mechanism can be considered to be enthalpy-driven. McMinn et al (2005), Aguerre et al. (1986) and Beristain et al. (1996) also reported an enthalpy-controlled mechanism in the sorption of starch materials.

The value of ΔG obtained (339 J mol^{-1}) suggests that adsorption process is non-spontaneous ($\Delta G > 0$). For adsorption isotherms of starch materials McMinn et al (2005) found values between -1525 and 69 J mol^{-1} , for oatmeal biscuit and oat flakes McMinn et al (2007) found values of 280 and 325 J mol^{-1} , respectively.

Conclusions

The seeds of *Araucaria angustifolia*, commonly known as *pinhão*, have high nutritious value and are widely consumed in the south of Brazil. The literature about technological aspects of *pinhão* is very scarce and partly motivated by this lack of information this work presents the adsorption isotherms of *pinhão* flour. The results showed that temperature has little effect on the adsorption behavior. As expected, the equilibrium moisture content decreased as water activity decreased at constant temperature. Within the temperature range studied, 10 to 40° C , and water activity range of 0.11 to 0.98 , the Chirife model was found to best represent the experimental data. The differential enthalpy of

adsorption was calculated and found to decrease as the moisture content increased; and it was also found that this variable became almost constant as moisture content of 0.3 kg water kg⁻¹ ds was approached; the differential entropy behaved similarly. Plots of differential enthalpy versus differential entropy satisfied the enthalpy-entropy compensation theory (isokinetic theory). Results suggested that adsorption processes in *pinhão* flour are enthalpy-controlled (isokinetic temperature > harmonic mean temperature) and not spontaneous ($\Delta G > 0$).

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) and “Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul” (FAPERGS) from Brazil.

References

- Aguerre, R.J., Suarez, C., & Viollaz, P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, 51 (6), 1547-1549.
- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis* (16th ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC.
- Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2004a). Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61, 297-307.
- Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2004a). Water sorption isotherms of starch powders Part 2: thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62, 135-142.
- Apostolopoulos, D., & Gilbert, S. (1990). Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.
- Ayranci, E., & Duman, O. (2005). Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. *Journal of Food Engineering*, 70, 83-91.
- Berinstain, C.I., Garcia, H.S., & Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, 30, 405-415.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layer. *Journal of American Chemists Society*, 60, 309-319.

- Cassini, A.S., Marczak, L.D.F., & Noreña, C.P.Z. (2006). Water adsorption isotherms of texturized soy protein. *Journal of Food Engineering*, 77, 194–199.
- Castillo, M.D., Martínez, E. J., González, H.H.L., Pacin, A.M., & Resnik, S.L. (2003) Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering*, 60, 343–348.
- Chung, D.S., & Pfof, H.B. (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 10, 549-551.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Dolli, C., Souza, A.G., & Lajolo, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.
- Erbas, M., Ertugay, M.F., & Certel, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, 69, 191-198.
- Fasina, O.O, Sokhansanj, S., & Tyler, R.T. (1997). Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. *Drying Technology*, 15, 1553-1570.
- Fasina, O.O., Ajibola, O.O., & Tyler, R.T. (1999). Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 405-418.
- Fasina, O.O. (2006) Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, 75, 149-155.
- Ferro-Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E., & Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, 16, 931-937.
- Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29-32.
- Hebrard, A., Oulahna, D., Galet, L., Cuq, B., Abecassis, J., & Fages, J. (2003). Hydration properties of durum wheat semolina: Influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, 130, 211-218.
- Heyrovsky, J. (1970). Determination of isokinetic temperature. *Nature*, 227. 66-67.
- Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 37, 429-438.

- Krug, R.R., Hunter, W.G., & Grieger, R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation 1. Some fundamental statistical problems associated with the Vant'Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (21), 2335-2342.
- Krug, R.R., Hunter, W.G., & Grieger, R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (21), 2335-2342.
- Labuza, T.P. (1980) Enthalpy-entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, 34, 67-77.
- Labuza, T.P. (1984). *Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use*. American Association of Cereal Chemists, American, St. Paul, MN.
- Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.
- Leffler, J.E., & Grunwald, E. (1963). *Rates and equilibria of organic reactions*. Wiley, New York.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., & Labuza, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 18, 111-117.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H., & Buckle, K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28, 109-119.
- McLaughlin, C.P., & Magee, T.R.A. (1998). The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35, 267-280.
- McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., & Magee, T.R.A. (2005). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, 35, 505-510.
- McMinn, W.A.M, McKee, D.J., & Magee, R.A. (2007). Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering*, 79 (2), 481-493.
- Pearson, D. (1975). *Laboratory techniques in food analysis*, London, UK: Butterworth & Co. Ltd.
- Peleg, M. (1993). Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Processing Engineering*, 16(1), 21-37.
- Smith, S.E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646.
- Speiss, W.E.L., & Wolf, W.F. (1983). The results of the COST 90 project on water activiti. In R. Jowitt (Ed.), *Physical properties of foods* (pp. 65-91). Applied Science Publishers, London.

- Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C., & Telis-Romero, J. (2000). Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343, 49-56.
- Timmermann, E.O., Chirife, A., & Iglesias, H.A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, 48, 19-31.
- Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., & Pollio, M.L. (2004). Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61, 365-371.
- Tsami, E. (1991). Differential enthalpy of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 14, 327-335.
- Urquhart, A.R. (1959). Sorption of water by cellulose and starch. In J. Honeymand (Ed.), *Recent advances in the chemistry of cellulose and starch*. London: Heywood & Company.
- Van den Berg, C. (1985). Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods, theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds), *Properties of water in foods* (pp. 119-135), Martinus Nijhoff, Dordrecht..
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., & Jung, G. (1985). Standardization of isotherms measurements (COST-PROJECCT 90 and 90 bis). In D. Simatos & J.L. Multon (Eds.), *Properties of water in foods in relation to quality and stability* (pp. 661-679). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.
- Young, J.F. (1967) Humidity control in the laboratory using salt solutions – a review. *Journal of Applied Chemistry*, 17, 241-245.
- Zandavalli, R.B., Dillenburg, L.R., & de Souza, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.

8 CAPÍTULO VIII – Artigo 6: “Produção de farinha de pinhão e aplicação no desenvolvimento de pó para o preparo de suflê”

Artigo a ser submetido na revista *Brazilian Journal of Food Technology*.

Produção de farinha de pinhão e aplicação no desenvolvimento de mistura para suflê

Florencia Cladera-Olivera¹, Priscila T. Rosa², Ana Carolina Pettermann², Keiko Wada¹, Ligia D.F. Marczak¹, Caciano P.Z. Noreña², Adriano Brandelli²

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil.

Resumo

O consumo do pinhão é usualmente realizado após cozimento, sendo que a comercialização de produtos a base de pinhão é escassa e fica geralmente restrita a feiras regionais. O desenvolvimento de novos produtos a base de pinhão pode consolidar a sua cadeia produtiva e fornecer uma renda extra aos pequenos produtores. Este trabalho teve como objetivo a produção de farinha de pinhão variando as seguintes condições de processo: utilização de pinhão cru e cozido e secagem de ambos em diferentes temperaturas (55, 70 e 85°C). As farinhas produzidas com pinhão cozido apresentaram cor mais escura, com uma luminosidade menor ($L_{\text{média}} = 75,8$) e coordenada de cromaticidade maior ($a_{\text{média}} = 6,9$), quando comparadas com as farinhas de pinhão cru ($L_{\text{média}} = 89,0$; $a_{\text{média}} = 2,1$). A temperatura de secagem também influenciou a cor das farinhas produzidas com pinhão cru. Através de análise multivariada dos dados foi possível agrupar as amostras. Com as farinhas obtidas foi desenvolvida uma mistura para o preparo de suflê de pinhão. A partir dos resultados da análise sensorial constatou-se que o suflê produzido com a farinha de pinhão cozido apresentou maior aceitação, obtendo-se um produto que une praticidade, inovação e apelo regional.

Palavras-chave: Pinhão, *Araucaria angustifolia*, farinha, suflê, desenvolvimento novos produtos.

Introdução

O pinhão (semente comestível da *Araucaria angustifolia*) possui excelentes características nutritivas e energéticas. A sua distribuição geográfica inclui a Argentina e o Brasil, onde se concentra nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Zandavalli et al., 2004). O consumo do pinhão é realizado após cozimento, sendo que a comercialização de produtos a base de pinhão é rara e fica geralmente restrita a feiras regionais. A comercialização do pinhão não é apenas um incremento para a renda familiar durante o inverno, mas também uma forma de sobrevivência para diversas famílias do sul do Brasil (BRDE, 2005). No entanto, o pinhão é atualmente explorado com escassas normas ecológicas e às vezes de forma depredatória. O desenvolvimento de novos produtos a base de pinhão e conseqüente aumento das opções tecnológicas do aproveitamento da semente pode colaborar na consolidação de sua cadeia produtiva. Isto é importante para o desenvolvimento regional e pode constituir-se em elemento para a preservação da Araucária, ameaçada de extinção. Segundo Santos et. al. (2002), para que o consumo e a produção de pinhão se desenvolva, estendendo este hábito alimentar para outras regiões e países, faz-se necessário pesquisas sobre o desenvolvimento de técnicas de conservação e industrialização disponibilizando-o nas demais estações do ano. Apesar de sua importância regional como alimento e fonte de renda alternativa para muitas famílias de agricultores no sul do país, esta atividade não tem merecido estudos de impacto ecológico, econômico ou social (Silveira et al., 2007) e pouca atenção tem sido dada a pesquisas sobre os vários aspectos que envolvem seu consumo (Santos et al., 2002). A literatura a respeito de aspectos tecnológicos deste produto é praticamente nula.

As sementes podem ser consideradas como fonte de amido, fibra dietética, magnésio e cobre o seu consumo apresenta um baixo índice glicêmico (Cordenunsi et al., 2004). O pinhão tem uma umidade e uma atividade de água muito altas, facilitando o crescimento de fungos durante a estocagem, dificultando a sua comercialização (Cladera-Olivera et al., 2008). Há pouco ou nenhum estudo sobre armazenamento ou processamento do pinhão, conseqüentemente, este produto não é encontrado após a safra (Kramer et al., 2001). Um dos processos empregados pela tecnologia de alimentos, com a finalidade de obter produtos estáveis a partir de sementes, é a produção de farinhas. Esta seria também uma forma de ampliar o consumo do pinhão, já que o endosperma possui alta porcentagem de amido e não é um produto disponível atualmente no mercado. A farinha possibilita também a produção de diversos produtos à base de pinhão, como suflês, sopas, bolos, biscoitos, molhos, entre outros. Além

disso, a farinha de pinhão pelo fato de não conter as proteínas do glúten poderia ser utilizada para desenvolver produtos para celíacos.

Por outro lado, atualmente existe uma preocupação das pessoas na busca por alimentos de fácil preparo e saudáveis. Neste aspecto podem se enquadrar as misturas para o preparo de alimentos, que segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005) são produtos obtidos pela mistura de ingredientes, destinados ao preparo de alimentos pelo consumidor com a adição de outro(s) ingrediente(s). Podem requerer aquecimento ou cozimento.

Este trabalho teve como objetivos: (1) obter farinha de pinhão a partir de pinhão cru e cozido desidratado em diferentes temperaturas de secagem; (2) utilizar a farinha para elaborar uma mistura em pó para o preparo de suflê de pinhão.

Materiais e Métodos

Matéria prima

O pinhão utilizado (safra 2005) foi adquirido em mercado local (Porto Alegre, RS), lavado abundantemente com água corrente para a retirada das sujeiras, seco a temperatura ambiente durante 24 horas, selecionado e embalado em sacos de polietileno, sendo conservado sob refrigeração ($5 \pm 2^{\circ}\text{C}$) até o uso, por um período não superior a duas semanas.

Produção das farinhas

Para a produção de farinha de pinhão cozido, este foi previamente colocado em autoclave a 120°C durante 50 min. Após resfriamento foram descascados manualmente e cortados em semi rodela uniformes de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura. No caso das sementes frescas (cruas) foram descascadas tendo o cuidado de retirar a película interna (que cobre o endosperma) e cortadas como no caso anterior.

Posteriormente, foi realizada a desidratação das rodela de pinhão em secador de bandejas, utilizando três temperaturas: 55, 70 e 85°C durante 10 horas. O produto seco foi moído em moinho de martelos Pulverizette 14 (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemanha) a 12000 rpm com tamanho de malha Tyler N° 35, obtendo-se assim as farinhas.

Análises físico-químicas

As análises realizadas nas farinhas foram: atividade de água, umidade, pH, quantidade compostos fenólicos totais e análise de cor. A atividade de água foi medida diretamente em medidor de atividade de água a 25°C (AquaLab 3TE-Decagon, Pullman, WA, USA). A umidade foi determinada por perda de peso em estufa (Biomatic 303, Porto Alegre, RS, Brasil) a 105° C até peso constante. Para a determinação do pH foi empregado 75 mL de água destilada recém fervida e resfriada a temperatura ambiente e adicionados 10 g de amostra homogeneizando manualmente de 10 em 10 min durante 1 h e medindo o pH utilizando um pH-metro digital (Quimis Q-400M, São Paulo, Brasil). A quantidade de compostos fenólicos totais (CFT) foi determinada através de metodologia descrita por Brandelli & Lopes (2005), utilizando catecol como padrão e expressando os resultados em mg de catecol equivalente (CE) em 100g de amostra seca. Foi realizada previamente a extração dos compostos fenólicos das farinhas utilizando como solvente uma mistura de etanol e água (50% v/v), razão farinha/solvente de 1/10 e temperatura de extração de 50°C sob agitação durante 30 min, posterior centrifugação (10.000g, 4°C, 15 min) e filtração (com papel filtro a pressão atmosférica). A análise de cor foi realizada em colorímetro Minolta (Minolta Corporation, Osaka, Japão), determinando-se os parâmetros a*, b* e L* do sistema CIELAB. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como o valor médio \pm desvio padrão.

Análise estatística

Os dados obtidos nas análises das farinhas foram tratados de duas formas. Primeiramente foi utilizado o programa *Statistica for windows* para avaliar os resultados através de experimento fatorial 2x3, utilizando com variáveis o cozimento ou não do pinhão (níveis -1 e +1) e a temperatura de secagem da farinha (níveis -1, 0 e +1).

Posteriormente foi realizada análise por componentes principais para reduzir a dimensionalidade dos dados, utilizando o programa *SAS for windows*.

Desenvolvimento de mistura para suflê

Após provas preliminares foram desenvolvidas quatro formulações para o preparo de suflê de pinhão conforme Tabela 8.1, utilizando como ingredientes farinha de pinhão cru ou cozido (desidratado a 70°C), pinhão triturado semi desidratado, clara de ovo em pó, ovo em pó, maltodextrina, sal de cozinha e glutamato monossódico como realçador de sabor. A presença de pinhão semi desidratado foi

testada para verificar se aumentaria a aceitabilidade do produto, considerando que poderia melhorar a textura e o sabor do suflê.

Tabela 8.1: Ingredientes e quantidades expressas em % das quatro formulações testadas.

Ingrediente	Formulação			
	A	B	C	D
Farinha de Pinhão Cozido (%)	35,08	54,05	-	-
Farinha de Pinhão Cru (%)	-	-	35,08	54,05
Pinhão Triturado semi-desidratado (%)	35,08	-	35,08	-
Clara de Ovo em pó (%)	14,03	21,62	14,03	21,62
Ovo em pó (%)	7,01	10,82	7,01	10,82
Maltodextrina (%)	5,85	9	5,85	9
Sal (%)	2,9	4,44	2,9	4,44
Glutamato Monossódico (%)	0,05	0,07	0,05	0,07

As quatro formulações foram avaliadas através de análise sensorial utilizando um painel de 26 provadores semi-treinados pertencentes ao quadro de estudantes, professores e funcionários do ICTA-UFRGS, com idades entre 21 e 60 anos, de ambos os sexos. As amostras foram avaliadas pelos julgadores em cabines individuais, sendo servidas as quatro amostras simultaneamente. Foi realizado teste de aceitação, utilizando escala hedônica de 5 pontos, conforme Figura 8.1.

Os resultados obtidos na análise sensorial foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey utilizando o programa EXCEL 2000 (Microsoft Corporation, USA).

ANÁLISE SENSORIAL – SUFLÊ DE PINHÃO

Nome:..... Data:/...../.....

Você está recebendo quatro amostras codificadas de SUFLÊ DE PINHÃO. Por favor, prove as amostras da esquerda para a direita enumerando-as de 1 a 5 com relação à **aceitação**, conforme escala apresentada.

Aceitação: grau de gostar ou desgostar da amostra.

Aceitação	503	497	812	365
1 - Péssima				
2 - Ruim				
3 - Indiferente				
4 - Boa				
5 - Excelente				

Observações:

.....

Figura 8.1: Modelo de ficha para a análise sensorial do suflê de pinhão.

Resultados e Discussão

Análises físico-químicas

Os resultados obtidos para o pinhão cru e cozido são apresentados na Tabela 8.2. Observa-se que o pinhão possui uma umidade e atividade de água elevadas, conforme resultados obtidos também por Cordenusi et al. (2005) e Cladera-Olivera et al. (2008). O cozimento do pinhão provocou uma diminuição do seu pH, porém esta não foi significativa ($p > 0,05$). Quanto ao conteúdo de compostos fenólicos totais, foram obtidos valores similares aos de Cordenusi et al. (2005). Estes autores obtiveram um valor de $0,23 \pm 0,01$ mg CE/g bu (45,5 mg CE/100g bs) para o pinhão cru sem casca e sem película interna. Para o pinhão cozido (com a película interna) obtiveram um valor de $0,54 \pm 0,01$ mg CE/g bu (114,8 mg CE/100g bs). Conforme comentado por estes autores, nas condições normais de cozimento

do pinhão (com a casca), existe uma migração de compostos fenólicos da casca para a semente. Este incremento foi de aproximadamente 2,5 vezes, segundo os dados obtidos neste trabalho e por Cordenusi et al. (2005). Para verificar o teor de CFT na casca do pinhão, análises foram realizadas, obtendo-se um valor de $13 \pm 0,6$ mg CE/g bu. Para cascas de amendoim Yu et al. (2005) encontraram valores de 90 a 125 mg/g bs (valores expressos como equivalentes de ácido gálico) e Nepote et al. (2005) um valor de 0,118 g/g bs em condições ótimas de extração (valores expressos como equivalentes de fenol); em amostras de plantas medicinais algerianas foram reportados por Djeridane et al (2006) valores entre 3,13 e 32,32 mg/g bs (valores expressos como equivalentes de ácido gálico). Para cascas de sementes de *Tamarindus indica* Siddhuraju (2007) obteve valores entre 23,85 e 32,96 g/100g bs (resultados expressos como equivalentes de piragol). Evidências epidemiológicas sugerem que os compostos fenólicos têm um efeito de proteção contra doenças degenerativas. A maior parte das características benéficas dos compostos fenólicos foi atribuída a sua atividade antioxidante (Rice-Evans et al, 1997).

Tabela 8.2: Análises físico-químicas do pinhão cru e cozido.

Análise	Pinhão cru	Pinhão cozido
Atividade de água (25°C)	$0,984 \pm 0,004^a$	$0,987 \pm 0,003^a$
Umidade (% bs)	$87,60 \pm 0,38^a$	$103,34 \pm 0,43^b$
pH	$6,5 \pm 0,4^a$	$4,8 \pm 0,3^a$
Acidez (mL NaOH 0,1N/g)	$1,4 \pm 0,1^a$	$3,5 \pm 0,1^b$
CFT (mg CE/100g bs)	48 ± 2^a	119 ± 3^b

CFT, Compostos Fenólicos Totais; CE, Catecol Equivalente
Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As farinhas foram analisadas para atividade de água, umidade, pH e CFT. Observou-se que quanto maior a temperatura de secagem, menores a atividade de água e a umidade final das farinhas (Tabela 8.3). Ao comparar as farinhas de pinhão cru e cozido, para uma mesma temperatura, observa-se que as primeiras possuem uma umidade e atividade de água menor do que as segundas. Isto é provavelmente devido à gelatinização do amido durante o cozimento do pinhão em autoclave, o que provoca um aumento de incorporação de água na matriz. A variação de pH não parece apresentar

relação com a temperatura de secagem. As farinhas produzidas com pinhão cru apresentaram pH maior ao das produzidas com pinhão cozido, conforme resultados obtidos para o pinhão cru e cozido. No entanto, estas diferenças não foram significativas ($p > 0,5$). Em relação à quantidade de CFT as farinhas produzidas com pinhão cozido contêm quantidade significativamente ($p < 0,5$) maior de CFT do que aquelas produzidas com pinhão cru, em concordância com os resultados obtidos ao comparar pinhão cru e cozido.

Tabela 8.3: Resultados das análises das farinhas produzidas com pinhão cru ou cozido e desidratadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Farinha de pinhão cru			Farinha de pinhão cozido		
	Temperatura de desidratação			Temperatura de desidratação		
Análise	55°C	70°C	85°C	55°C	70°C	85°C
aw (25°C)	0,451± 0,009 ^a	0,128± 0,010 ^b	0,056 ± 0,003 ^c	0,606 ± 0,003 ^d	0,397 ± 0,007 ^e	0,276 ± 0,003 ^f
Umidade (% bs)	10,86 ± 0,01 ^a	5,36 ± 0,05 ^b	3,09 ± 0,01 ^c	13,04 ± 0,02 ^d	9,39 ± 0,06 ^e	7,16 ± 0,07 ^f
pH	6,5 ± 0,3 ^a	5,9 ± 0,1 ^a	6,0 ± 0,1 ^a	5,6 ± 0,3 ^a	4,9 ± 0,2 ^a	4,7 ± 0,6 ^a
Acidez	2,2 ± 0,3 ^a	3,2 ± 0,2 ^a	2,8 ± 0,3 ^a	2,7 ± 0,1 ^a	3,1 ± 0,2 ^a	2,6 ± 0,1 ^a
CFT (mg CE/ 100g ss)	38 ± 1 ^a	35 ± 1 ^a	35 ± 1 ^a	130 ± 3 ^b	142 ± 2 ^b	139 ± 2 ^b

aw, atividade de água; CFT, Compostos Fenólicos Totais; CE, Catecol Equivalente.

Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos para as análises de cor das seis farinhas produzidas estão descritos na Tabela 8.4. Comparando somente as farinhas produzidas com pinhão cru, ao aumentar a temperatura de secagem do pinhão, diminui a luminosidade (L^*) e aumentam as coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , indicando uma farinha menos branca ($L = 89.0$; $a = 2.1$; $b = 12.3$ em valores médios para a farinha de pinhão cru e $L = 75.8$; $a = 6.9$; $b = 15.4$ em valores médios para a farinha de pinhão cozido). Ao comparar as farinhas produzidas com pinhão cru e cozido nota-se uma significativa diminuição na luminosidade para a farinha produzida com pinhão cozido e um acréscimo na coordenada a^* , com aumento da tonalidade vermelha.

Tabela 8.4: Resultados obtidos para a cor das farinhas produzidas com pinhão cru ou cozido e desidratadas em diferentes temperaturas.

Farinha	L*	a*	b*
Pinhão cru / 55°C	89,92 ± 0,15 ^a	2,06 ± 0,05 ^a	10,69 ± 0,20 ^a
Pinhão cru / 70°C	88,98 ± 0,01 ^b	2,07 ± 0,01 ^a	12,06 ± 0,03 ^b
Pinhão cru / 85°C	88,18 ± 0,01 ^c	2,21 ± 0,03 ^a	14,17 ± 0,07 ^c
Pinhão cozido / 55°C	74,89 ± 0,04 ^d	6,81 ± 0,01 ^b	14,21 ± 0,05 ^c
Pinhão cozido / 70°C	77,24 ± 0,08 ^e	6,41 ± 0,03 ^c	14,47 ± 0,11 ^c
Pinhão cozido / 85°C	75,14 ± 0,02 ^d	7,38 ± 0,05 ^d	17,36 ± 0,11 ^d

Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

L* - Luminosidade (0 = preto, 100 = branco)

a* - Cromaticidade (-a = verde, +a = vermelho)

b* - Cromaticidade (-b = azul, +b = amarelo)

A diferença de cor entre elas foi perceptível até visualmente, sendo que as farinhas de pinhão cru apresentam cor branca e as farinhas de pinhão cozido cor marrom clara. Estes dados estão em concordância com os obtidos para o conteúdo de CFT, devido à migração de compostos fenólicos da casca para a semente durante o cozimento do pinhão, conforme comentado acima. Além disso, a diferença de cor pode ser devida também à reação de Maillard durante o cozimento em autoclave, pois o pinhão contém proteínas e açúcares redutores. Segundo Cordenusi et al. (2005) o pinhão contém 2,25 % bu de glicose e 0,07 % bu de frutose.

Foi possível observar que as farinhas produzidas com pinhão cozido possuem odor e sabor característico de pinhão, o que não acontece com as farinhas produzidas com pinhão cru. Este fato evidencia a importância do cozimento no desenvolvimento do flavor do pinhão. Ao comparar os parâmetros de qualidade das farinhas, conclui-se que em termos de cor a farinha de pinhão cru é mais aceitável, porém em termos de flavor característico de pinhão a farinha de pinhão cozido é mais adequada.

As variáveis significativas para cada resposta do experimento fatorial 2x3 podem ser observados nas Figuras 8.2 (para as respostas das análises de cor e CFT) e 8.3 (para as respostas aw, umidade, pH e acidez). Nas Figuras 8.4 e 8.5 são apresentadas as superfícies de contorno para estas respostas.

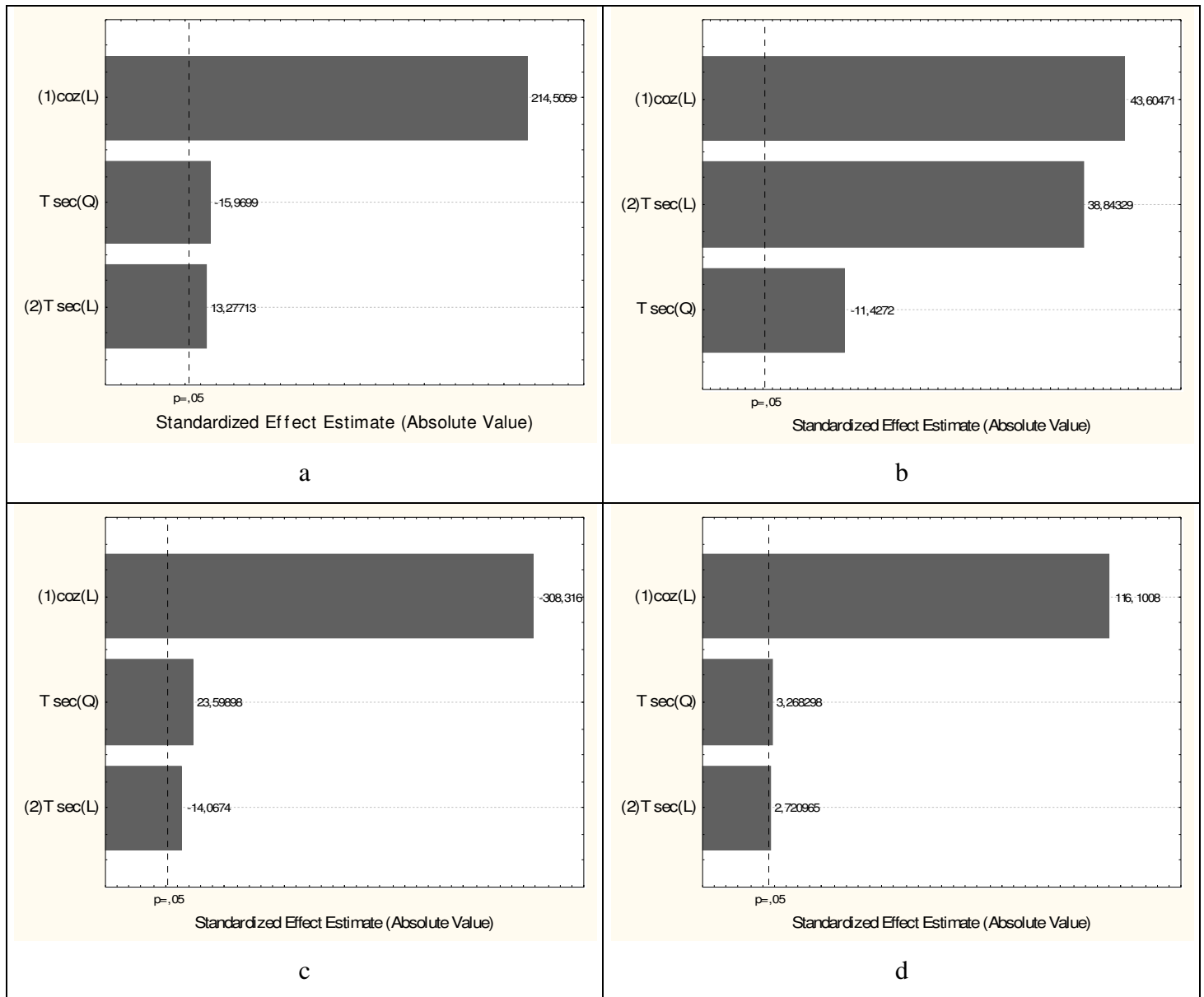


Figura 8.2: Gráficos de pareto mostrando as variáveis significativas no experimento fatorial 2x3 nas respostas: a) parâmetro de cor a*; b) parâmetro de cor b*; c) luminosidade L*; d) Quantidade de Compostos Fenólicos Totais (CFT).

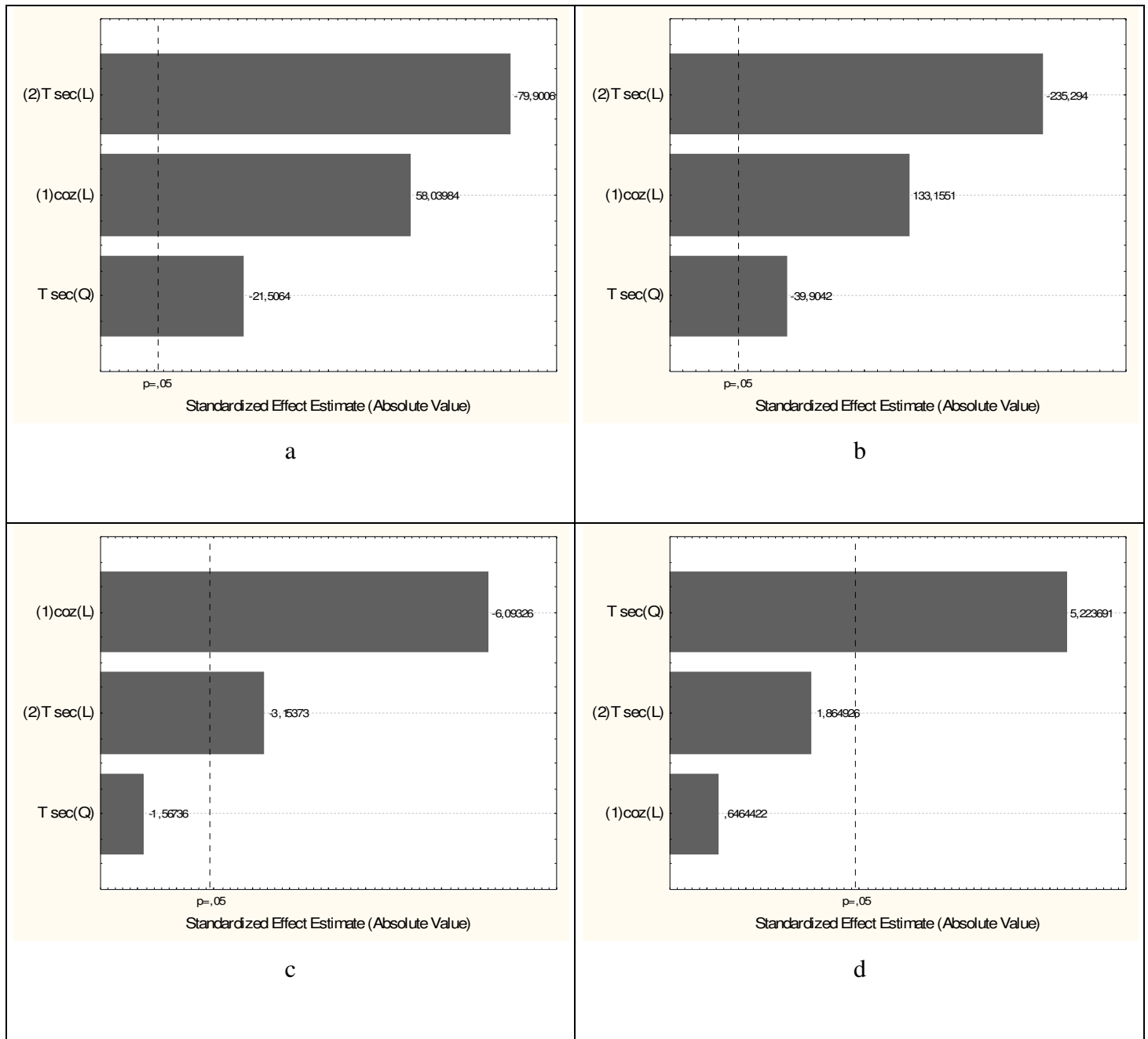


Figura 8.3: Gráficos de pareto mostrando as variáveis significativas no experimento fatorial 2x3 nas respostas: a) atividade de água; b) umidade em base seca; c) pH; d) acidez.

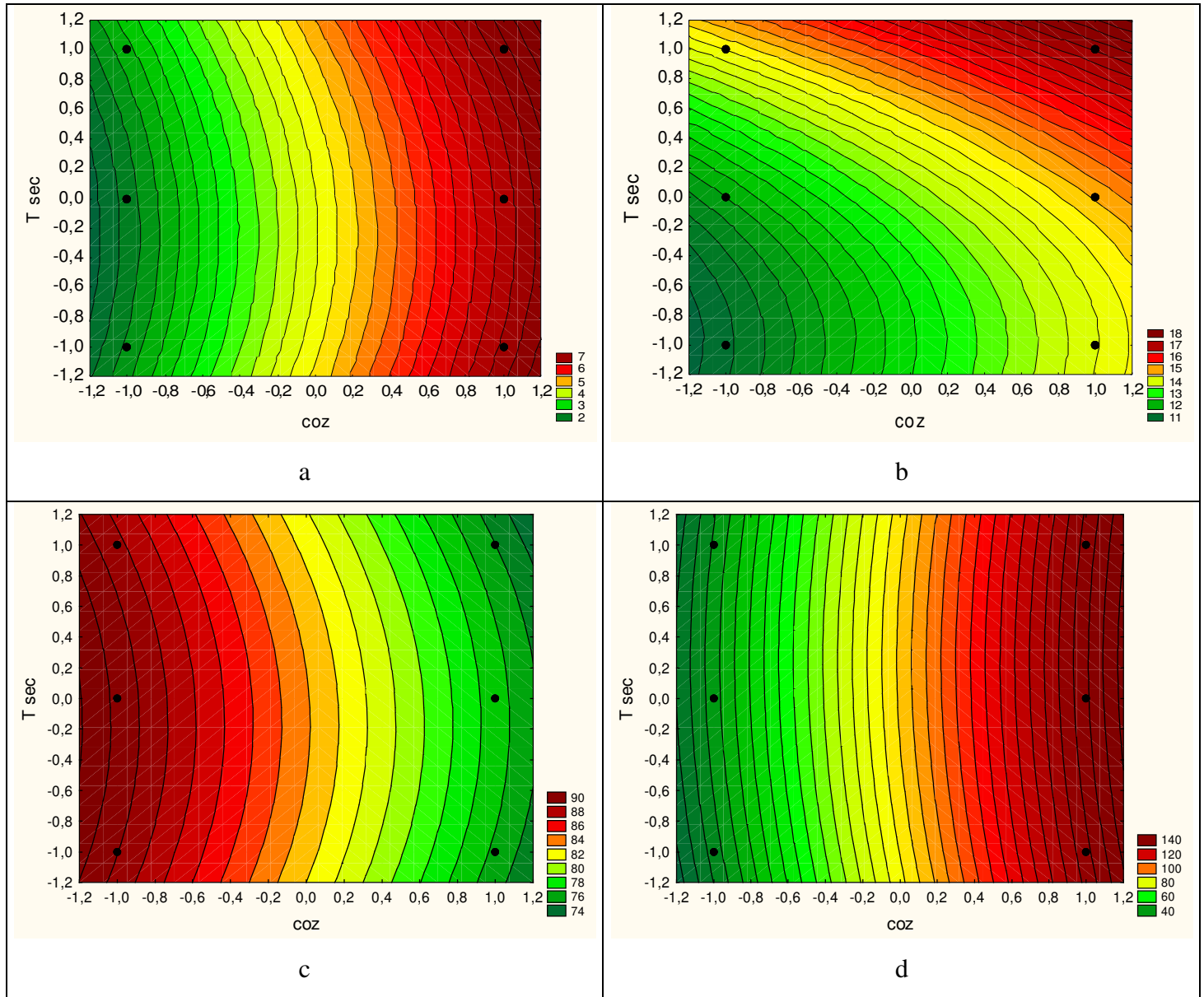


Figura 8.4: Superfícies de contorno para as respostas:
a) parâmetro de cor a*; b) parâmetro de cor b*; c) luminosidade L*; d) Quantidade de Compostos Fenólicos Totais (CFT).

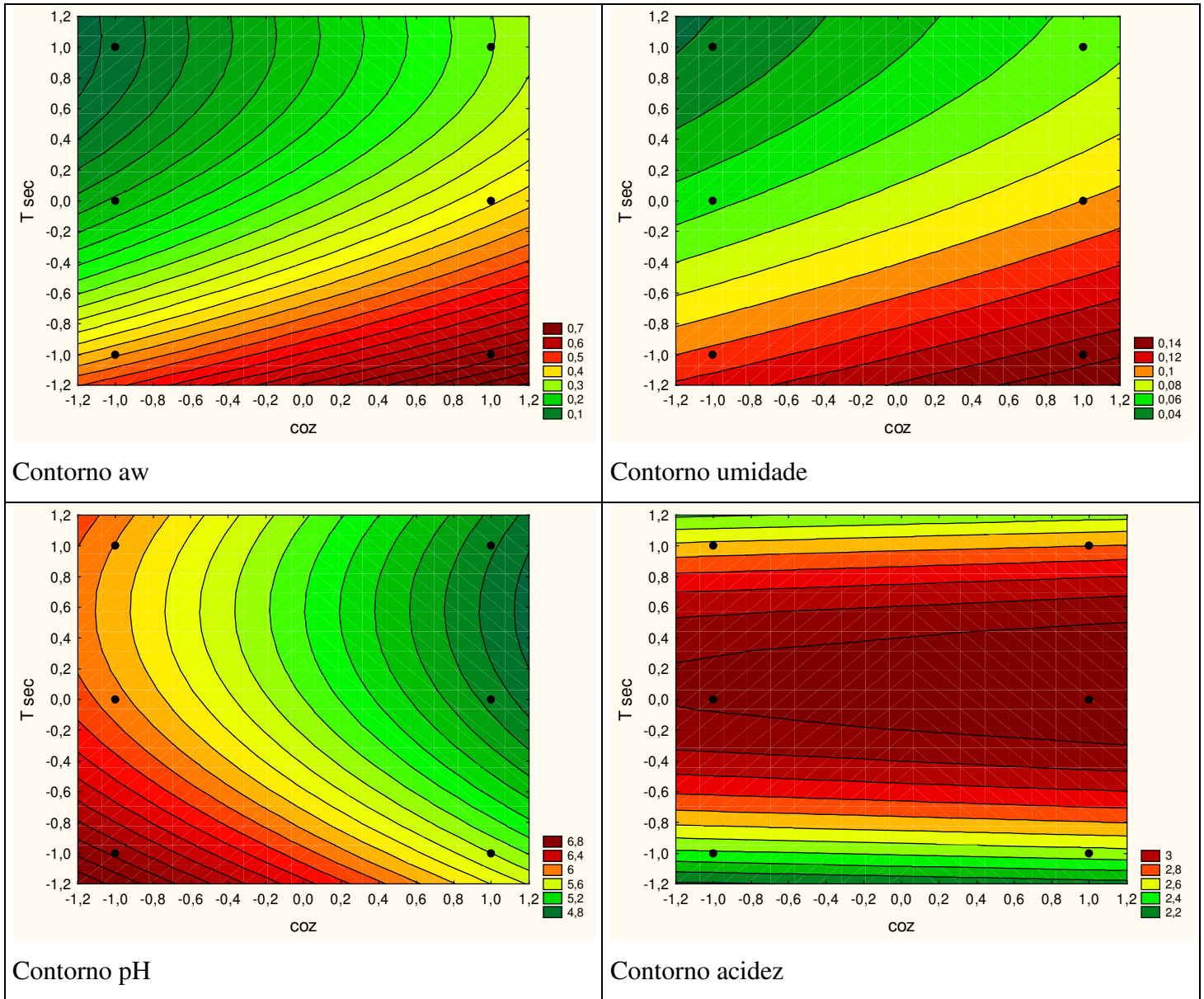


Figura 8.5: Superfícies de contorno para as respostas:
a) atividade de água; b) umidade em base seca; c) pH; d) acidez.

Com os dados obtidos nas análises das farinhas foi também realizada uma análise multivariada. A Tabela 8.5 mostra a matriz de correlação obtida para as variáveis e a Figura 8.6 mostra a relação entre as variáveis e o seu peso nas componentes principais. Pode ser observada a alta correlação entre a atividade de água (aw) e a umidade em base seca (Ubs), entre a componente a* da cromaticidade e os compostos fenólicos totais (CFT) e a correlação inversa entre estes últimos e a luminosidade (L*). A correlação entre pH e acidez foi inversa (quanto maior a acidez menor o pH) mas deveria ter apresentado uma correlação maior (Tabela 8.5). Isto pode ser devido a erros experimentais na sua determinação.

Tabela 8.5: Matriz de correlação entre as variáveis na análise multivariada.

Variável	L*	a*	b*	CFT	aw	Ubs	pH	acidez
L*	1	- 0,9941	- 0,7704	- 0,9813	- 0,5381	- 0,4749	0,8599	- 0,0969
a*		1	0,7824	0,9891	0,5296	0,4692	- 0,8834	0,0577
b*			1	0,7306	- 0,0666	- 0,1471	- 0,8808	0,1439
CFT				1	0,5515	0,4944	- 0,8914	0,1065
aw					1	0,9943	- 0,1231	- 0,4010
Ubs						1	- 0,0646	- 0,3916
pH							1	- 0,3282
acidez								1

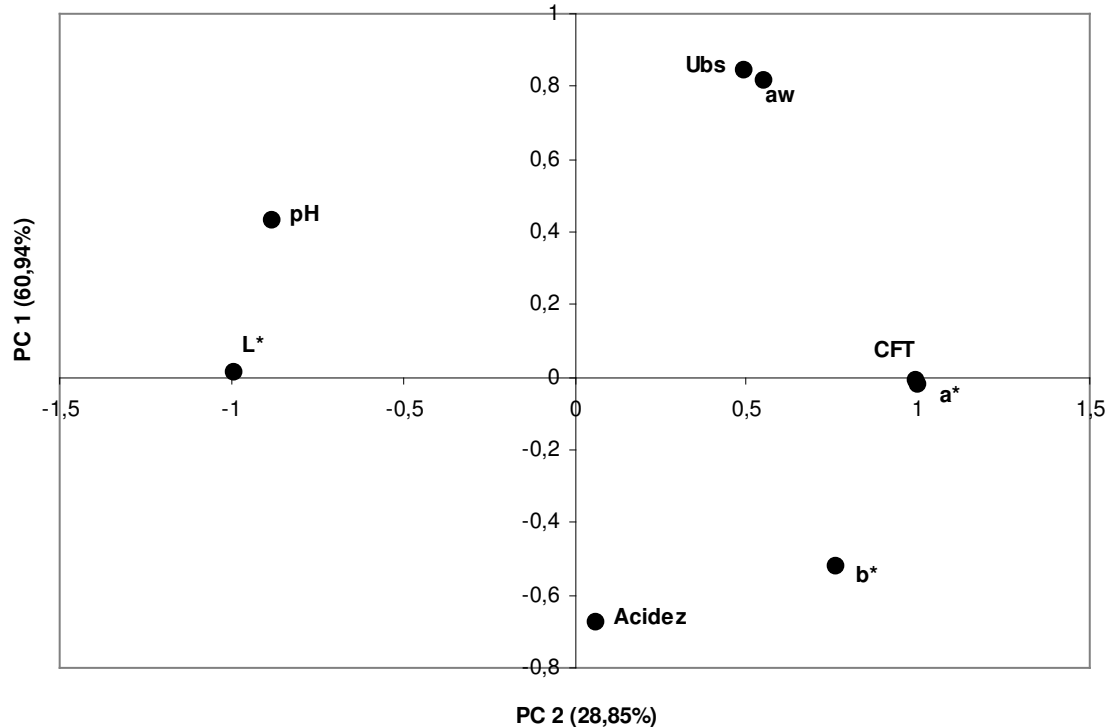


Figura 8.6: Análise por componentes principais dos resultados obtidos nas análises físico-químicas das farinhas.

A Figura 8.7 mostra os dados obtidos para as amostras nas componentes principais. Pode ser observado o agrupamento das farinhas de pinhão cru desidratado a 70 e 85°C (Cru70 e Cru85 respectivamente) e das farinhas de pinhão cozido desidratado a 70 e 85°C (Coz70 e Coz85, respectivamente). Este agrupamento pode também ser observado na Figura 8.8. As farinhas desidratadas na menor temperatura (55°C) foram separadas das demais pela componente principal 2 (PC 2), representadas principalmente pela umidade, aw e acidez. As farinhas de pinhão cru e cozido foram separadas pela componente principal 1 (PC 1), representada principalmente pela luminosidade L*, cromaticidade a* e os compostos fenólicos.

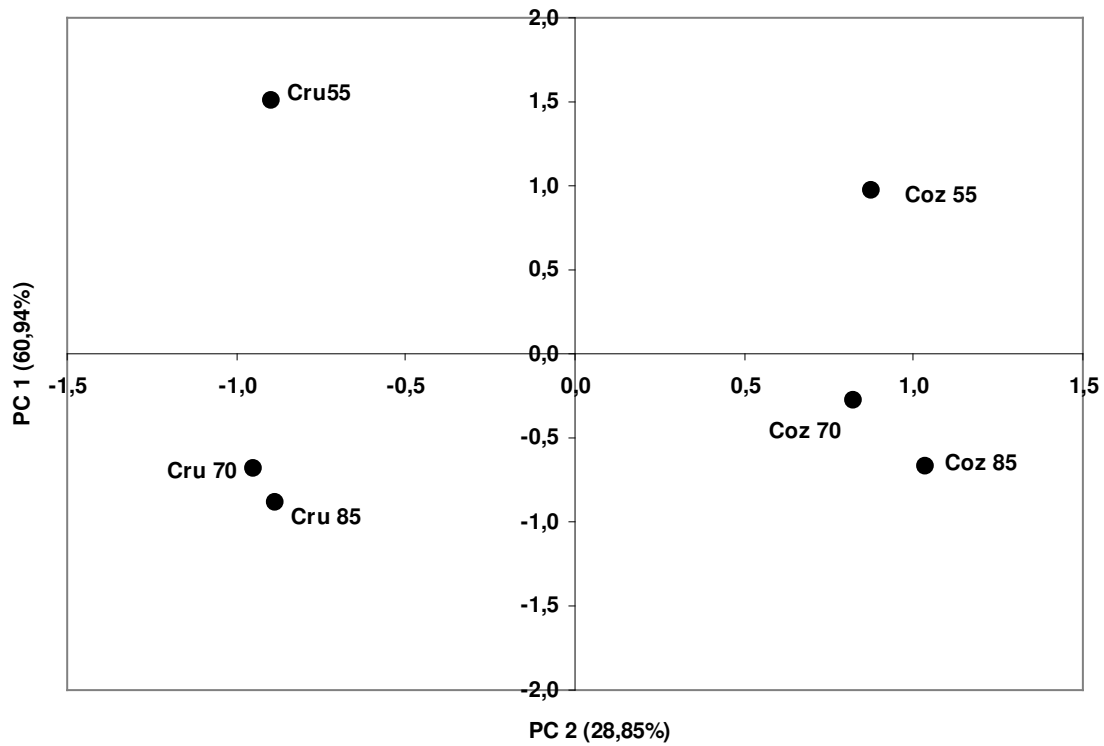


Figura 8.7: Análise multivariada das farinhas obtidas (cru: farinha de pinhão cru. Coz: farinha de pinhão cozido) em cada temperatura de secagem (55, 70 e 85°C).

Distância entre os centróides dos *clusters*

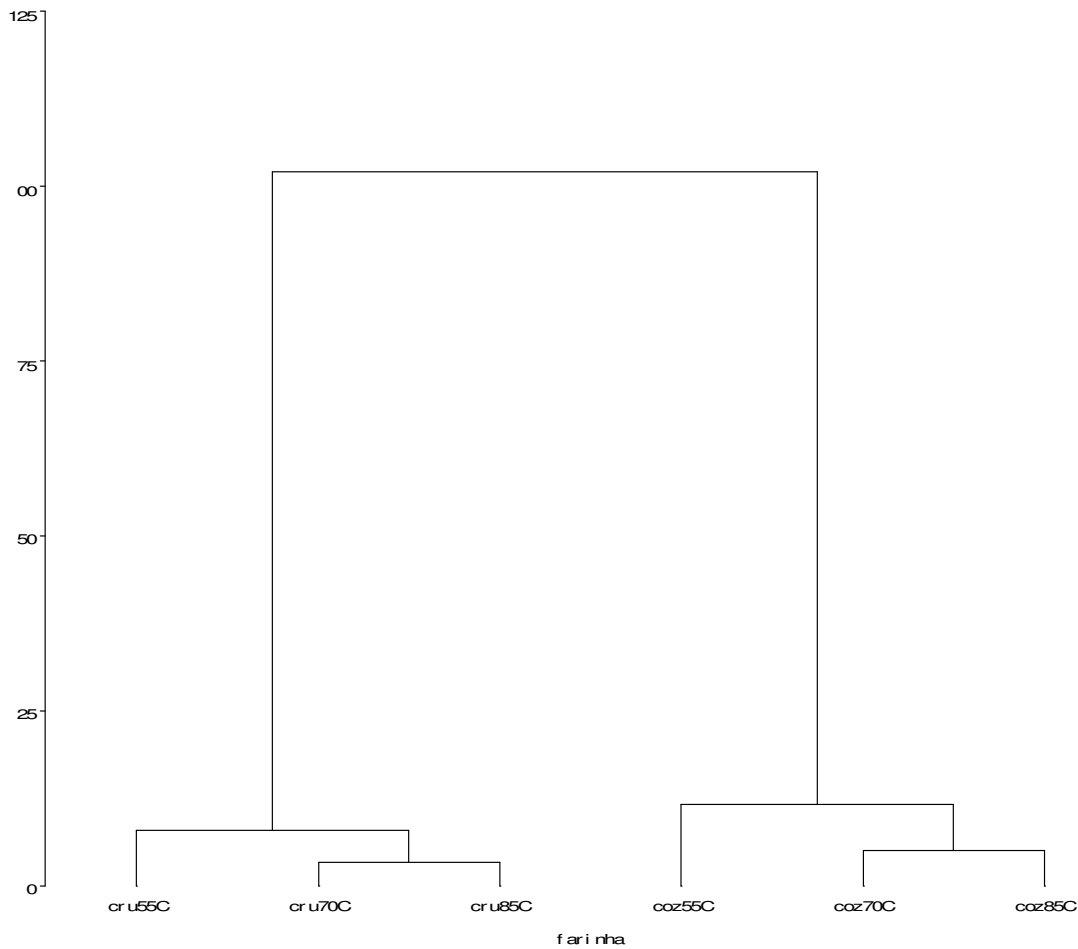


Figura 8.8: *Cluster* (agrupamento) das farinhas obtidas.

Desenvolvimento de pó para preparo de suflê sabor pinhão

A análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos no teste de aceitabilidade é mostrada na Tabela 8.6, onde se observa que houve diferença significativa ao nível de 1% entre pelo menos duas amostras. As médias obtidas das quatro formulações testadas e a comparação pelo teste de Tukey são mostradas na Figura 8.9.

Tabela 8.6: ANOVA dos resultados obtidos na análise sensorial.

Fonte de Variação	GL	SQ	SQM	F _{calc}	F _{tab} (1%)
Amostras	3	46,644	15,548	39,39	4,09
Painelistas	25	9,663	0,387	0,98	2,06
Resíduo	75	29,606	0,395		
Total	103	85,913			

GL = Graus de Liberdade; SQ = Soma dos Quadrados; SQM = Soma dos Quadrados Médios; F_{calc} = valor de F calculado; F_{tab} = valor de F tabelado (p<0,01).

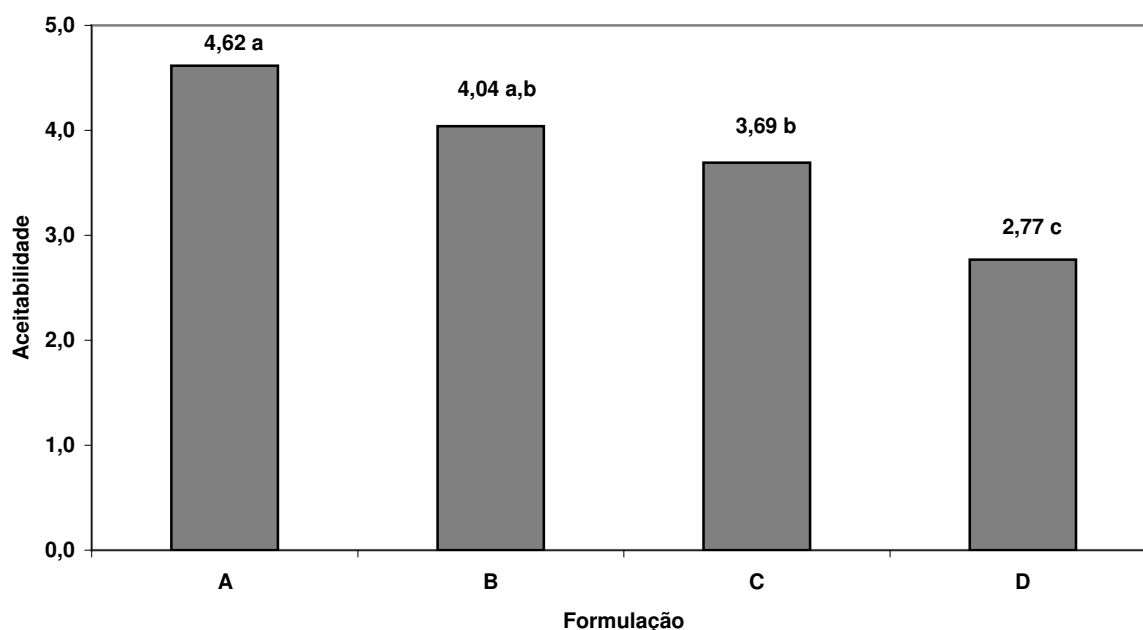


Figura 8.9: Médias obtidas na análise sensorial das diferentes formulações de suflê testadas. Médias seguidas de letras iguais não diferem significativamente entre si no teste de Tukey (p<0,01).

De acordo com os resultados obtidos a amostra A (suflê produzido com farinha de pinhão cozido e com pinhão triturado) teve a maior pontuação, com diferenças significativas em relação às demais, com exceção da amostra B (suflê produzido com farinha de pinhão cozido e sem pinhão triturado). A formulação B foi a segunda melhor pontuação seguida da formulação C (suflê produzido com farinha de pinhão cru com pinhão triturado), mas sem diferenças significativas entre elas. A que apresentou a menor pontuação foi a formulação D (suflê produzido com farinha de pinhão cru e sem

pinhão triturado). Com isso é possível afirmar que suflê produzido com farinha de pinhão cozido apresenta uma aceitação significativamente maior do que suflê produzido com farinha de pinhão cru. A presença de pinhão triturado (semi-desidratado) tem influência positiva na aceitação do produto. No entanto, para uma formulação comercial de pó para preparo de suflê de pinhão poderia se adotar a formulação da amostra B (sem pinhão triturado semi-desidratado) para facilitar a produção, estabilidade e comercialização do produto, já que não apresentou diferença significativa com a amostra A.

Conclusões

Neste trabalho foram avaliados parâmetros de processo para a produção de farinha de pinhão. A temperatura de secagem influenciou na cor das farinhas produzidas com pinhão cru. As farinhas produzidas com pinhão cru apresentaram cor mais branca ($L_{\text{média}}=89,0$; $a_{\text{média}}=2,1$; $b_{\text{média}}=12,3$), mas sem sabor e aroma característicos de pinhão quando estão na forma de suflê. As farinhas produzidas com pinhão cozido apresentaram cor mais escura ($L_{\text{média}}=75,8$; $a_{\text{média}}=6,9$; $b_{\text{média}}=15,4$) e flavor característico de pinhão, podendo ser utilizada para a produção de produtos regionais. As farinhas foram agrupadas através de análise por componentes principais. Foi desenvolvida uma mistura em pó para o preparo de suflê de pinhão utilizando a farinha de pinhão cozido, unindo praticidade e inovação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS na realização deste trabalho e à Pesquisadora Martha Zavariz de Miranda da Embrapa Trigo (Passo Fundo, RS) pela colaboração nas análises de cor.

Referências

- BRASIL. Resolução RDC nº 273, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para misturas para o preparo de alimentos e alimentos prontos para o consumo. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.
- 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). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 900-907.

CORDENUNSI, B.R.; MENEZES, E.W.; GENOVESE, M.I.; DOLLI, C.; SOUZA, A.G. LAJOLO, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.

DJERIDANE, M.; YOUSFI, B.; NADJEMI, B.; BOUTASSOUNA, D.; STOCKER, P.; VIDAL, N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97, 654-660.

KRAMER, G.V.; JONG, E.V.; NOREÑA, C.P.Z. Estudo das operações preliminares ao processamento e armazenamento do pinhão. In: XVI Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, 2004.

NEPOTE, V.; GROSSO, N.R.; GUZMÁN, C.A. (2005). Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, p.33-38.

BELLO-PEREZ et al 2006

RIBEIRO, P.A.M. (2000). Os mais antigos caçadores-coletores do sul do Brasil. In: Tenório, M.C. (Org.). *Pré-história da Terra Brasilis*. Editora UFRGS. 380p.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.; PAGANGA, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, p.152-159.

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

SCHMITZ, P.I. (2000). O Guarani: História e Pré-História. In: Tenório, M.C. (Org.). *Pré-história da Terra Brasilis*. Editora UFRGS. 380p.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos. Livraria Varela, SP. 295p. 1997.

SILVEIRA, C.F.B. da; RODRIGUES, G.G.; GUERRA, T. (2007). A coleta de pinhão na Floresta Nacional de São Francisco de Paula, RS: Uso potencial sustentável, *Brazilian Journal of Biosciences*, 5, p.93-95.

Yu, J.; Ahmedna, M.; Goktepe, I. (2005) Effect of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. *Food Chemistry*, 90, 199-206.

ZANDAVALLI, R.B.; DILLENBURG, L.R.; DE SOUZA, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.

9 CAPÍTULO IX – Artigo 7: “Antioxidant activity of phenolic compounds extracted from *Araucaria angustifolia* seed coat”

Artigo a ser submetido na revista *Food Chemistry*.

Antioxidant activity of phenolic compounds extracted from *Araucaria angustifolia* seed coat

Florencia Cladera-Olivera², Julio César Tesser², Caciano Pelayo Zapata Noreña², Ligia Damasceno Ferreira Marczak¹, Adriano Brandelli^{2*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luis Englert, s/n. Campus Central, 90040-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (ICTA-UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.

* Corresponding author: Tel.: +5551 3308 62849; fax: +5551 3308 7048; e-mail: abrand@ufrgs.br

Abstract

In this work a 2³ factorial design with six star points and five replications at center point was performed with the aim of maximizing the extraction of phenolic compounds of *Araucaria angustifolia* coats. The extraction was first tested with different solvents (methanol, ethanol, isoamyl alcohol and water) and ethanol was the selected solvent to test the effect of three variables (solvent volume, ethanol concentration and extraction temperature) by Response Surface Methodology. Statistical analysis of results showed that, in the range studied, the three variables have a significant effect on the extraction of phenolic compounds, however the temperature has the minor effect. The high correlation of the models exhibited that second-order polynomial model could be used to maximize extraction of phenolic compounds from *pinhão* seeds. Better conditions for phenolic compounds concentration (PCC) and antioxidant activity concentration (AAC) in the extract are using the minimum solvent volume, ethanol concentration of 55% and 68° C; but in this condition the total phenolic compounds extraction are the smallest. To maximize TPC extracted, it is necessary to use higher rate coat/solvent (of about 1/12) and ethanol concentration of approx 59%. Antioxidant activity has not been yet reported for *Araucaria angustifolia*. Additional work is needed to identify and quantify phenolic compounds in *pinhão* coat extracts.

Keywords: Phenolic compounds, extraction, *Pinhão*, *Araucaria angustifolia*, seed.

Introduction

Research to identify antioxidant compounds is an important issue, which has gained increased attention in food science. Although it remains unclear which of the compounds, of medical plants are the active ones, polyphenols have recently received increasing interest because of some remarkable new findings regarding their biological activities. From pharmacological and therapeutic view points, the antioxidant properties of polyphenols, such as free radical scavenging and inhibition of lipid peroxidation, are the most crucial (Djeridane, Yousfi, Nadjemi, Boutassouna, Stocker, & Vidal, 2006).

Phenolics in green tea, fruits and vegetables, grape seeds and grape skin have been recognized as natural antioxidants and have been extensively studied by many investigators for their health promoting effects, such as prevention of cancer and cardiovascular disease, and anti-inflammatory activities (Yu, Ahmedna & Goktepe, 2005). Phenolic compounds with antioxidant activity have been identified in several agricultural by-products, such as rice hulls, buckwheat hulls, almond hulls, pistachio hulls, citrus industry by-products, peels and seeds of several fruits, by-products of the olive industry among other (Balasundram, Sundram & Samman, 2006).

The extraction and purification of phytochemicals from natural sources is needed, since these bioactive molecules are often used in the preparation of dietary supplements, nutraceuticals, functional food ingredients, food additives, pharmaceutical and cosmetic products (Gao & Mazza, 1996). Recovery of phenolic compounds is commonly performed through a solvent-extraction procedure. The aim of an extraction process should be to provide the maximum yield of substances with the highest quality (concentration of target compounds and antioxidant power of the extracts) (Spigno, Tramelli & De Faveri, 2007). Many factors such as solvent type, solvent composition, solvent/sample ratio, pre-treatment of the sample (degreasing and size reduction), extraction temperature, time and pressure may significantly influence the extraction efficacy. Alcoholic solvents have been commonly employed to extract phenolics from natural sources: they give quite high yield of total extract even though they are not highly selective for phenols. Particularly, mixtures of alcohols and water have revealed to be more efficient in extracting phenolic constituents than the corresponding mono-component solvent system (Yilmaz & Toledo, 2006; Pinelo, Del Fabbro, Marzocco, Nunez & Vicoli, 2005).

Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) belongs to the Araucariaceae family and is the most economically important native conifer species in Brazil (Zandavalli, Dillenburg & de Souza, 2004). It is found in both Argentina and Brazil, stretching from southern states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul to northern Argentina. People in the South of Brazil usually consume the seeds of this

tree, known as *pinhão* after being cooked and peeled or they are used as raw flour for regional dishes (Cordenunsi, Menezes, Genovese, Dolli, Souza & Lajolo, 2004). The *pinhão* seed coat is resistant and usually discarded on the garbage and it takes so much time to being decomposed (Brasil, et al., 2006). Literature about utilization of this waste is very scarce. Applications of the use of *pinhão* wastes as a biosorbent for successful removal of Cr(VI) (Brasil, et al., 2006) and Cu(II) (Lima et al., 2007) from aqueous samples were reported. However, phenolic compounds extraction from *pinhão* coat has not yet been reported. Cordenunsi et al. (2004) reported that seeds cooled in normal conditions (with the seed coat) showed a total phenolics content five times higher than that of seeds cooked without the coat.

The purpose of this work was to determine the best conditions of extraction for antioxidant compounds from *pinhão* coats at laboratory scale using solvent extraction. Factorial design and response surface methodology were employed for maximize the extraction of phenolic compounds using ethanol concentration, solvent volume and temperature as variables.

Materials and methods

Materials

Araucaria angustifolia seeds used in this study were purchased at a local market (Porto Alegre, Brazil). The seeds were cleaned with abundant water, dried at ambient conditions for 24-48 h, selected and stored at 5° C in polythene bags. The weight of each seed varied between 6 and 9g. The seed coats corresponded to approximately 28% of the total weigh. Seed was separated from the coat manually with a knife. *Pinhão* coats were grounded in a disk-mill and stored at -18°C in polythene bags until use.

Determination of total phenolics

Total phenolics in extract were determined by the Folin-Ciocalteu method as described by Brandelli & Lopes (2005), which is considered the best method for total phenolics (including tannins) determination (Engelhardt, 2001). Catecol was used as the standard and results were expressed as mg of catecol equivalent (mg CE) per mL of extract or per gram of fresh weight (FW).

Measurement of antioxidant activity

The antioxidant activity was determined using ABTS^{•+} (2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) radical cation as described by Re et al. (1998) with some modifications. ABTS was

dissolved in water to a 7 mM concentration. ABTS radical cation (ABTS^{•+}) was produced by reacting ABTS stock solution with 2.45 mM potassium persulfate (final concentration) and allowing the mixture to stand in the dark at room temperature for 16 h before use. Stock solution was used for a maximum of 3 days. In the moment of use, the ABTS^{•+} solution was diluted with ethanol, to an absorbance of 0.700 ± 0.020 at 734 nm. Samples were diluted with ethanol to obtain between 20%–80% inhibition of the blank absorbance. Ascorbic acid was used as standard (0 - 9 μg). After addition of 10 μL of sample (or standards) in 2.0 mL of diluted ABTS^{•+} solution, the absorbance reading was followed during 5 min. All determinations were carried out at least three times. The percentage inhibition of absorbance at 734 nm is calculated and plotted as a function of concentration of antioxidants and ascorbic acid for the standard reference data.

Selection of extraction conditions

The initial step of the preliminary experiment was to select an appropriate extraction medium. Four different solvents (ethanol, methanol, isopropilic alcohol and water) were tested. The crude phenolic extracts were prepared by extracting 5 g of samples with 50 mL of different solvents for 30 min at 50°C in batch water with agitation at 125 rpm (Cientec, São Paulo, Brazil). The extract was centrifuged at 10,000g (15 min, 4°C) and filtered through filter paper. After selecting the solvent, preliminary experiments were carried out to determine lower, middle and upper levels of the design variables and the appropriate extraction time.

Experimental design

The response surface approach by using a set of experimental design (2^3 factorial design with five coded levels) was performed. For the three factors, this design was made up of a full 2^3 factorial design with its eight points augmented with five replications of the center points (all factors at level 0) and the six star points, that is, points having for one factor an axial distance to the center of $\pm\alpha$, whereas the other two factors are at level 0. The axial distance α was chosen to be 1.68 to make this design orthogonal. A set of 19 experiments was carried out. The central values (zero level) chosen for experimental design were: solvent volume, 50 mL, ethanol concentration, 50% (v/v) and extraction temperature, 55° C (chosen through previous experiments). In developing the regression equation, the test factors were coded according to the following equation:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (1)$$

were x_i is the coded value of the i th independent variable, X_i the natural value of the i th independent variable, X_0 the natural value of the i th independent variable at the center point, and ΔX_i the step change value (ΔX_i is 12.5 for solvent volume, 17.9 for solvent composition, and 14.9 for extraction temperature). For a three factors system, the model equation is:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2)$$

where Y , predicted response, in natural value; b_0 , intercept; b_1 , b_2 , b_3 , linear coefficients; b_{11} , b_{22} , b_{33} , squared coefficients; b_{12} , b_{13} , b_{23} , interaction coefficients.

Results were analyzed by the Experimental Design Module of the *Statistica 7.0* software (Statsoft, Tulsa, OK, USA). The model permitted evaluation of the effects of linear, quadratic and interactive terms of the independent variables on the chosen dependent variables. Three-dimensional surface plots were drawn to illustrate the main and interactive effects of the independent variables on extraction of phenolic compounds and antioxidant activity. The optimum values of the selected variables were obtained by solving the regression equation and also by analyzing the response surface contour plots (Myers & Montgomery, 2002).

For each set of experiment, the crude phenolic extracts were prepared by extracting 5 g of samples with corresponding volume of each solvent composition for 30 min at each temperature in 250-mL Erlenmeyer flask. The extract was centrifuged at 10,000g (15 min, 4°C) and filtered through filter paper. Concentration of phenolic compounds and antioxidant activity were determined in the extract and total volume was measured.

Results and discussion

Selection of appropriate extraction conditions

Four different solvents (ethanol, methanol, isopropilic alcohol and water) were tested using 5 g of sample with 50 mL of solvent and extracting for 30 min at 50°C. Results are shown in Table 9.1. It can be observed that the better solvent was the methanol followed by the ethanol, isopropilic alcohol and water. Since the use of ethanol (a dietary alcohol) may be preferable than methanol in view of a

potential food application of the extracts, ethanol was chosen for experimental design. For phenolic compounds extraction from peanut skin Yu et al. (2005) found that ethanol and methanol were more effective in extracting phenolic compounds than water, with 80% ethanol being the most efficient extraction solvent. Nepote, Grosso, & Guzmán (2005) reported a maximum extraction of the same by product using 70% ethanol.

Table 9.1: Phenolic compounds (PC) extraction with different solvents using 5 g of coats, 50mL of solvent, temperature extraction of 30°C and time extraction of 30 min.

Solvent	PC concentration (mg CE mL⁻¹)	Total PC (mg CE g⁻¹)
Water	1.25 ± 0.02 ^a	6.55 ± 0.08 ^a
Methanol	2.25 ± 0.02 ^b	10.91 ± 0.09 ^b
Ethanol	1.89 ± 0.02 ^c	8.70 ± 0.11 ^c
Isopropilic alcohol	1.31 ± 0.02 ^d	6.82 ± 0.08 ^d

CE = Catecol equivalent; different letters in the same column means significative differences by Tukey test (P < 0.05).

Selection of appropriate conditions is crucial in the extraction of antioxidant compounds from plant materials. The extraction conditions may not be generalized due to the diverse nature of natural antioxidants existing in different plant materials (Wettasinghe & Shahidi, 1999).

For the selection of an appropriate extraction time phenolic compounds were extracted from 5 g coat samples by varying the time course of extraction using 50 mL of 50% aqueous ethanol while keeping the temperature constant at 50° C. As no significant differences were observed using different times of extraction (between 5 and 120 min), it was chosen a time of 30 min for experimental design as prolonged extraction times increased cost process (results not shown).

Experimental design

The results of experimental design for studying the effects of three independent variables, solvent volume, solvent composition (% ethanol) and extraction temperature on phenolic compounds and antioxidant activity extraction are presented in Table 9.2.

Table 9.2. Experimental design and results of the 2^3 factorial design with six star points.

Run	Real variables			Codified variables			Responses		
	X ₁ V (mL)	X ₂ EC (%)	X ₃ T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	PCC (mg CE mL ⁻¹)	TPC (mg CE g ⁻¹)	AAC (mg AAE mL ⁻¹)
1	37.5	32.1	40.1	-1	-1	-1	3.97	8.74	7.95
2	62.5	32.1	40.1	+1	-1	-1	2.89	18.22	6.54
3	37.5	67.9	40.1	-1	+1	-1	4.65	10.23	7.99
4	62.5	67.9	40.1	+1	+1	-1	2.97	20.49	6.03
5	37.5	32.1	69.9	-1	-1	+1	4.93	8.78	8.05
6	62.5	32.1	69.9	+1	-1	+1	3.01	18.09	5.80
7	37.5	67.9	69.9	-1	+1	+1	5.27	10.01	9.34
8	62.5	67.9	69.9	+1	+1	+1	3.34	20.70	6.72
9	29	50	55	-1.68	0	0	5.40	2.16	9.28
10	71	50	55	+1.68	0	0	3.09	15.43	6.61
11	50	20	55	0	-1.68	0	2.91	11.64	5.62
12	50	80	55	0	+1.68	0	3.70	14.81	7.24
13	50	50	30	0	0	-1.68	2.85	14.26	8.32
14	50	50	80	0	0	+1.68	4.26	17.88	9.02
15	50	50	55	0	0	0	4.08	17.14	7.64
16	50	50	55	0	0	0	4.34	16.05	7.64
17	50	50	55	0	0	0	4.04	17.76	7.66
18	50	50	55	0	0	0	4.34	16.49	7.85
19	50	50	55	0	0	0	4.15	17.45	8.65

PCC, phenolic compounds concentration; TPC, total phenolic compounds; AAC, antioxidant activity concentration.

Statistical analysis of results showed that, in the range studied, the three variables have a significant effect at 95% of confidence level ($p < 0.05$) on phenolic compounds concentration (Fig. 9.1a). Linear effects of the three variables and quadratic effect of ethanol concentration and temperature were significant (Fig. 9.1a). On antioxidant activity concentration less variables were statistically significant: the linear effect of volume solvent and the quadratic and linear effect of ethanol concentration (Fig. 9.1b). For total phenolic compounds extraction the linear and quadratic effect of solvent volume and ethanol concentration were significant (Fig. 9.1c).

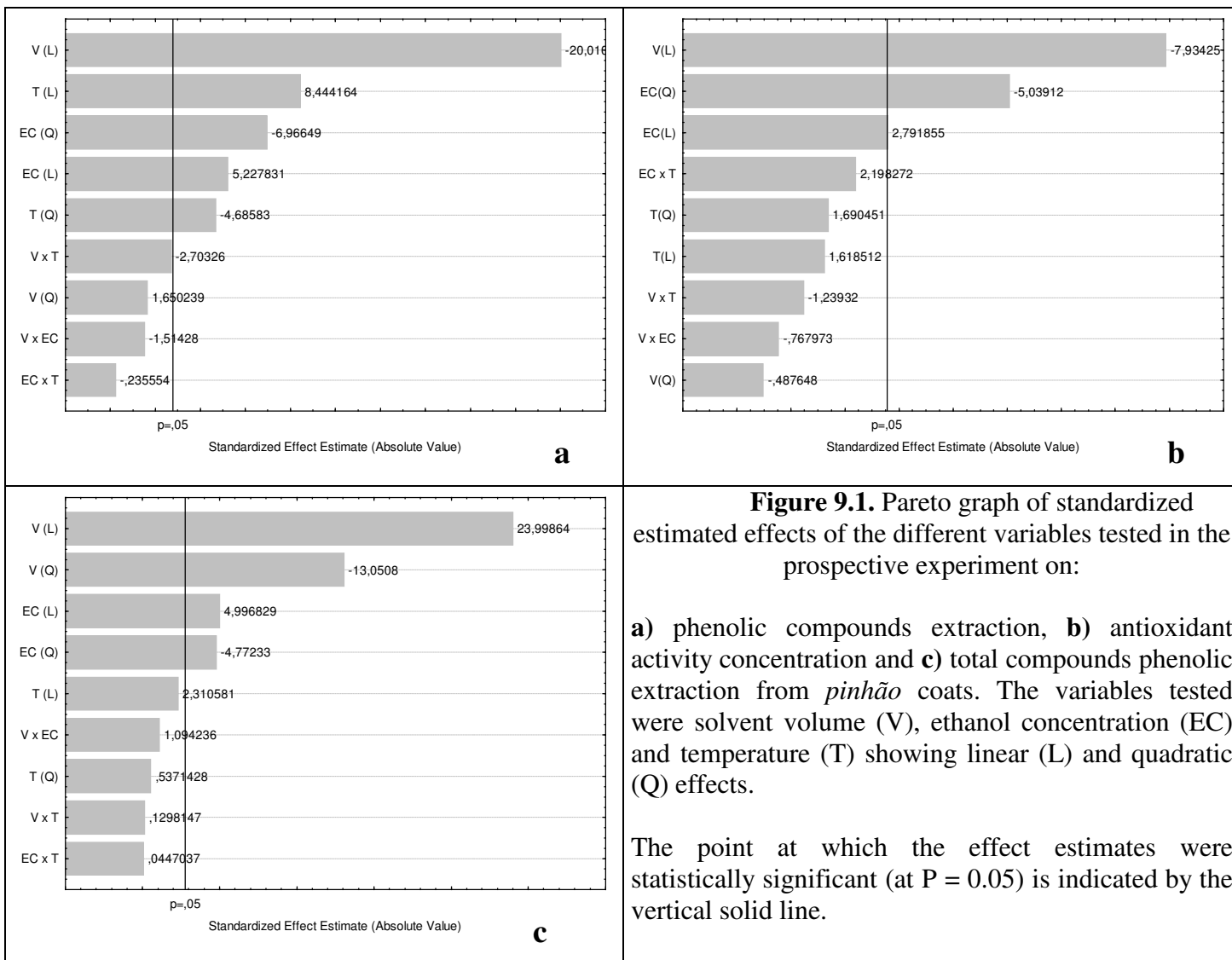


Figure 9.1. Pareto graph of standardized estimated effects of the different variables tested in the prospective experiment on:

a) phenolic compounds extraction, **b)** antioxidant activity concentration and **c)** total compounds phenolic extraction from *pinhão* coats. The variables tested were solvent volume (V), ethanol concentration (EC) and temperature (T) showing linear (L) and quadratic (Q) effects.

The point at which the effect estimates were statistically significant (at $P = 0.05$) is indicated by the vertical solid line.

The results of the second-order response surface models (after disconsidering effects not significant) were examined by analysis of variance (ANOVA) and Fischer's F -test (Table 9.3). The models adequacy was checked by F -test and by R^2 value. Fischer F -test for phenolic compounds concentration, for antioxidant activity concentration and for total phenolic compounds extraction ($F_{\text{calc}} > F_t$) demonstrates significance for the regression models (Myers & Montgomery, 2002).

Table 9.3. Analysis of variance (ANOVA) for the quadratic models for phenolic compounds concentration (PCC) and antioxidant activity concentration (AAC) in the extract and for total phenolic compound (TPC) extraction.

SV	Results for PPC					Results for AAC					Results for TPC				
	SS	DF	QM	F _c	F _t	SS	DF	QM	F _c	F _t	SS	DF	QM	F _c	F _t
Regression	11.467	5	2.293	44.41	3.03	18.690	3	6.230	23.04	3.29	385.691	4	96.423	53.61	3.16
Residue	0.671	13	0.052			4.055	15	0.270			25.180	14	1.799		
Pure error	0.081	4	0.020	0.31	3.63	0.757	4	0.189	0.63	3.36	1.9590	4	0.490	0.21	3.48
Lack of Fit	0.591	9	0.066			3.298	11	0.300			23.2208	10	2.322		
Total	12.138	18				22.745	18				410.8712	18			

SV, Source of Variation; SS, Sum of Squares; DF, Degree of Freedom; QM, Quadratic Mean; F_c, Fisher value calculated; F_t, Fisher value tabulated (5% of significance).

Regressions obtained indicated the R^2 value of 0.9447 for phenolic compounds concentration, 0.8217 for antioxidant activity and 0.9387 for total phenolic compounds extraction. A value of $R^2 > 0.75$ indicates the aptness of the model. The models could explain 94.47 %, 82.17 and 93.87 of the variability for each response. The significance of each coefficient was determined by Student's t -test ($P < 0.05$). The larger the magnitude of the t -value and smaller the P -value, the more significant is the corresponding coefficient (Myers & Montgomery, 2002). The following regression equations were obtained:

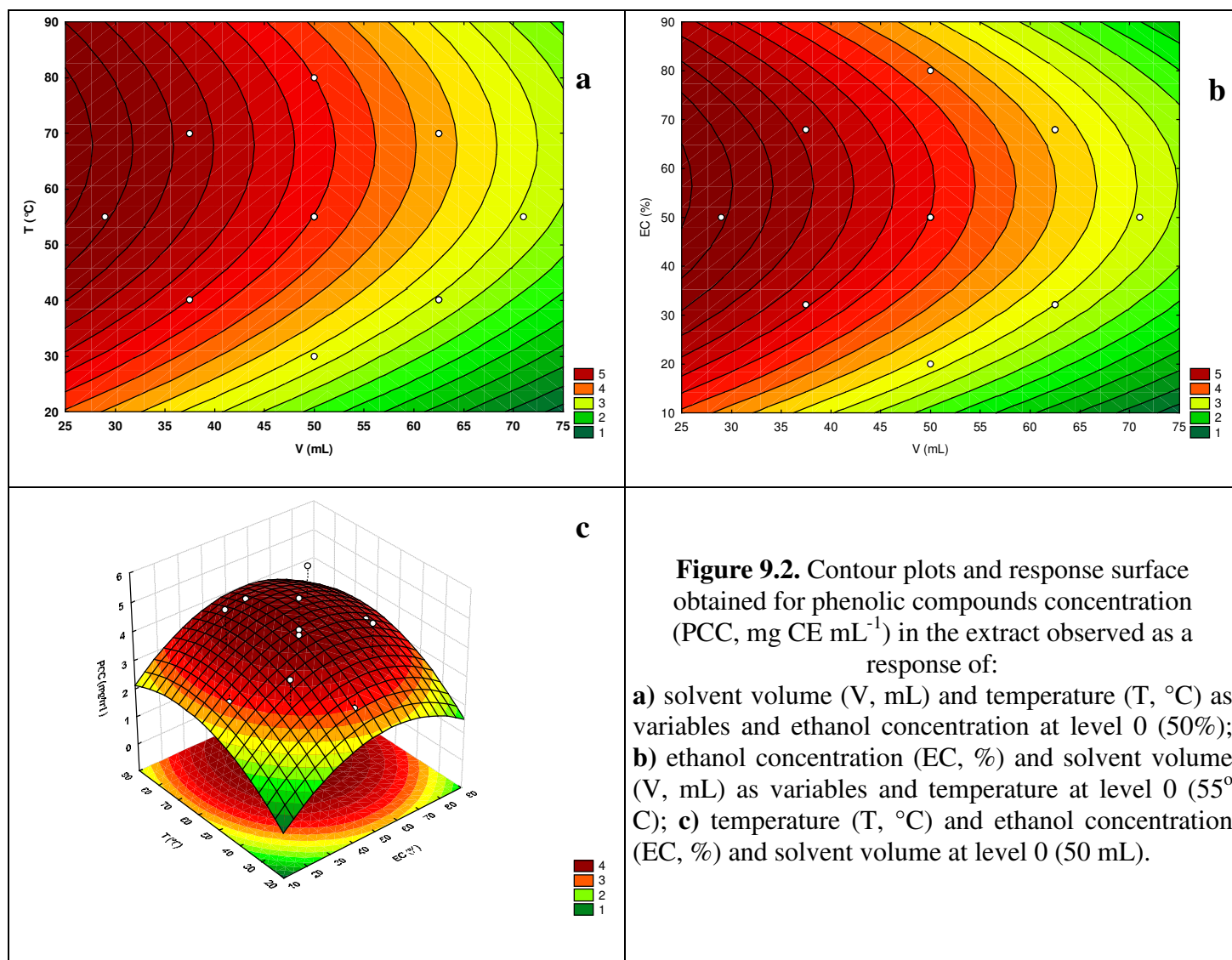
$$Y_{PCC} = 4.24 - 1.54 x_1 + 0.40 x_2 + 0.65 x_3 - 0.55 x_2^2 - 0.38 x_3^2 \quad (3)$$

$$Y_{AAC} = 8.02 - 1.87 x_1 + 0.66 x_2 - 1.22 x_2^2 \quad (4)$$

$$Y_{TPC} = 16.99 + 9.09 x_1 + 1.89 x_2 - 4.98 x_1^2 - 1.84 x_2^2 \quad (5)$$

with Y_{PCC} , phenolic compounds concentration in the extract (response in mg CE mL⁻¹); Y_{AAC} , antioxidant activity concentration in the extract (response in mg AAE mL⁻¹); Y_{TPC} , total phenolic compounds (response in mg CE g⁻¹ of FW coat); x_1 , solvent volume; x_2 , ethanol concentration; and x_3 , extraction temperature (coded values).

Response and contour surface curves were then plotted (Figures 9.2, 9.3 and 9.4).



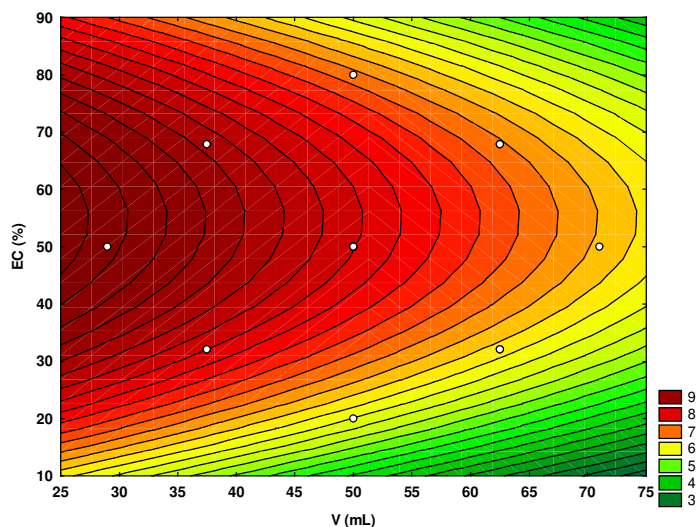


Figure 9.3. Contour plots obtained for antioxidant activity concentration (AAC, mg AAE mL⁻¹) in the extract observed as a response of ethanol concentration (EC, %) and solvent volume (V, mL) as variables and temperature at level 0 (55° C).

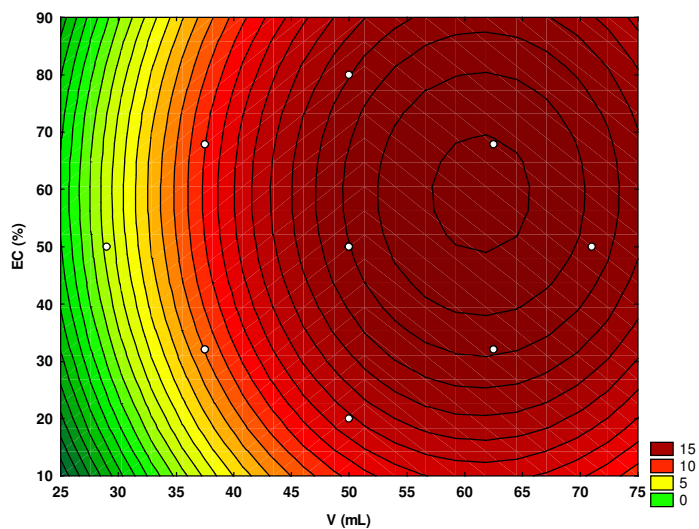


Figure 9.4. Contour plots obtained for total phenolic compounds (TPC, mg CE g⁻¹ FW) extraction, observed as a response of ethanol concentration (EC, %) and solvent volume (V, mL) as variables and temperature at level 0 (55° C).

Maximum phenolic compounds concentration (PCC) in the extract was achieved at ethanol concentration between 45 and 70% and temperatures between 60 and 80° C when the volume solvent was 50 mL (Fig 9.2c). Spigno, Tramelli, and Faveri (2007) reported that addition of water on ethanol improved extraction rate, although high water content brought an increased co-extraction of other compounds, and, then to lower phenols concentrations in the extracts. In terms of solvent volume, the best results for phenolic compounds concentration and antioxidant activity in the extract were obtained at smaller values (Fig 9.2a, 9.2b and 9.3). However in these conditions, the extraction of total phenolic compounds is smaller (Fig 9.4). This is expected as with lower solvent volumes higher concentration is obtained but the total volume obtained is lower, giving lower values of total compounds extraction per gram of coat sample.

Conditions for maximize PCC in the extract can be obtained derivating equation 3, obtaining coded values and then real values through equation 1 for each variable.

$$\frac{\partial Y_{PCC}}{\partial x_1} = -1.5383 \quad \frac{\partial Y_{PCC}}{\partial x_2} = 0.4019 - 1.1096x_2 \quad \frac{\partial Y_{PCC}}{\partial x_3} = 0.6491 - 0.7584x_3$$

$$\frac{\partial^2 Y_{PCC}}{\partial x_2^2} < 0 \quad \frac{\partial^2 Y_{PCC}}{\partial x_3^2} < 0$$

Results can be observed in Table 9.4. For x_1 it was considered the value -1.68 as it was the minimum value used in this study. Values for PCC maximum and for AAC and TPC were then determined using equations 3, 4 and 5, respectively. However, in these conditions (case 1), Y_{TPC} calculated by eq. 5 was negative. Other values were tested for x_1 , and calculating values for each response (Table 9.4). Maximum values for Y_{PCC} can be obtained using a solvent volume of 36 mL aprox, obtaining a value for Y_{PCC} of 6.3 mg CE mL⁻¹, Y_{AAC} of 10.1 mg AAE mL⁻¹ and Y_{TPC} of about 1.4 mg CE g⁻¹.

Table 9.4 Values for maximize PCC in the extract

Case	x_1	X_1 (mL)	x_2	X_2 (%)	x_3	X_3 (°C)	Y_{PPC} (mg CE mL ⁻¹)	Y_{AAC} (mg AAE mL ⁻¹)	Y_{TPC} (mg CE g ⁻¹)
1	-1.68	29.0	0.3622	56.5	0.8559	67.8	7.18	11.23	0*
2	-1.50	31.3	0.3622	56.5	0.8559	67.8	6.90	10.90	0*
3	-1.20	35.0	0.3622	56.5	0.8559	67.8	6.44	10.34	0*
4	-1.15	35.6	0.3622	56.5	0.8559	67.8	6.36	10.24	0.39
5	-1.10	36.3	0.3622	56.5	0.8559	67.8	6.28	10.15	1.41
6	-1.00	37.5	0.3622	56.5	0.8559	67.8	6.13	9.96	3.36
7	0.00	50.0	0.3622	56.5	0.8559	67.8	4.59	8.09	17.44

* negative values calculated by the model

Conditions for maximize AAC in the extract can be obtained derivating equation 4.

$$\frac{\partial Y_{AAC}}{\partial x_1} = -1.8689 \quad \frac{\partial Y_{AAC}}{\partial x_2} = 0.6576 - 2.4494x_2 \quad \frac{\partial Y_{AAC}}{\partial x_3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y_{AAC}}{\partial x_2^2} < 0$$

Results can be observed in Table 9.5. For x_1 it was considered the value -1.68 , as it was the minimum value used in this study. As x_3 is not significative for AAC, it was used the value to maximize PCC. Values for AAC maximum and for PCC and TPC were then determined using equations 4, 3 and 5, respectively. However, in these conditions (case 1), Y_{TPC} calculated by eq. 5 was negative. Other values were tested for x_1 , and calculating values for each response (Table 9.5). Maximum values for Y_{AAC} can be obtained using a solvent volume of 36 mL aprox, obtaining a value for Y_{AAC} of 10.2 mg AAE mL⁻¹, Y_{PPC} of 6.3 mg CE mL⁻¹, and Y_{TPC} of about 0.9 mg CE g⁻¹.

Table 9.5 Values for maximize AAC in the extract

Case	x_1	X_1 (mL)	x_2	X_2 (%)	x_3	X_3 (°C)	Y_{PPC} (mg CE mL ⁻¹)	Y_{AAC} (mg AAE mL ⁻¹)	Y_{TPC} (mg CE g ⁻¹)
1	-1.68	29.0	0.2685	54.8	0.8559	67.8	7.17	11.25	0*
2	-1.50	31.3	0.2685	54.8	0.8559	67.8	6.89	10.91	0*
3	-1.20	35.0	0.2685	54.8	0.8559	67.8	6.43	10.35	0*
4	-1.12	36.0	0.2685	54.8	0.8559	67.8	6.31	10.20	0.94
5	-1.10	36.3	0.2685	54.8	0.8559	67.8	6.28	10.16	1.34
6	-1.00	37.5	0.2685	54.8	0.8559	67.8	6.12	9.97	3.30
7	0.00	50.0	0.2685	54.8	0.8559	67.8	4.59	8.11	17.37

* negative values calculated by the model

Conditions for maximize TPC extracted can be obtained derivating equation 5.

$$\frac{\partial Y_{TPC}}{\partial x_1} = 9.0933 - 9.963 x_1 \quad \frac{\partial Y_{TPC}}{\partial x_2} = 1.8933 - 3.6808 x_2 \quad \frac{\partial Y_{TPC}}{\partial x_3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y_{TPC}}{\partial x_1^2} < 0 \quad \frac{\partial^2 Y_{TPC}}{\partial x_2^2} < 0$$

Results can be observed in Table 9.6. As x_3 is not significative for TPC, it was used the value to maximize PCC. Values for TPC maximum and for PCC and AAC were then determined using equations 5, 3 and 4, respectively. Maximum value for Y_{TPC} can be obtained using a solvent volume of 61.4 mL, ethanol concentration of 59.2 % obtaining a value for Y_{TPC} of 21.6 mg CE g⁻¹. This value is smaller than TPC extracted from peanut skin 90-125 mg g⁻¹ (dry basis) reported by Yu, Ahmedna & Goktepe (2005). These authors reported values for antioxidant activity ranging from 3.39 to 4.10 Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC), and comment that skin extracts had chemically higher antioxidant potential than green tea infusions. Nepote, Grosso, & Guzmán (2005) reported a maximum extraction of 118 mg g⁻¹ for the same by product. Pistachio hulls may contain up to 34 mg tannic acid equivalents phenolics g⁻¹ dry weight (Goli, Barzegar, & Sahari, 2005). Apple peels were found to contain up to 33 mg g⁻¹ dry weight of phenolics (Wolfe & Liu, 2003). Toor & Savage (2005) reported that the total phenolic content of skin and seeds of tomatoes were, respectively, 29.1 and 22.0

mg gallic acid equivalents in 100g. For Algerian medicinal plants extracts Djeridane et al. (2006) reported values from 3.13 to 32.32 mg g⁻¹ dry weight (expressed as gallic acid equivalents) and antioxidant activities between 9.40 and 33.06 mM Trolox equivalents.

Table 9.6 Values for maximize TPC in the extract

Case	x ₁	X ₁ (mL)	x ₂	X ₂ (%)	x ₃	X ₃ (°C)	Y _{PPC} (mg CE mL ⁻¹)	Y _{AAC} (mg AAE mL ⁻¹)	Y _{TPC} (mg CE g ⁻¹)
1	0.9127	61.4	0.5144	59.2	0.8559	67.8	3.17	6.33	21.63

Conclusions

This work was developed to study the best conditions of extraction for antioxidant compounds from *pinhão* coats at laboratory scale using solvent extraction. Factorial design and response surface methodology were employed to maximize phenolic compounds using volume of solvent, ethanol concentration, and temperature extraction as variables. Analysis of results show that the three variables have a significant effect on phenolic compound extraction but temperature has the minor effect. Maximum PCC and AAC in the extract can be obtained using the minimum solvent volume (a rate coat/solvent of about 1/5), ethanol concentration aprox 55% and temperature about 68° C; but in this condition the TPC extraction are the smallest. Maximum values for PCC and AAC were aprox 6.3 mg CE mL⁻¹ and 10.2 mg AAE mL⁻¹. To maximize TPC extracted, it is necessary to use higher rate coat/solvent (of about 1/12) and ethanol concentration of aprox 59%, obtaining a value for Y_{TPC} of 21.6 mg CE g⁻¹. Additional work is needed to identify and quantify phenolic compounds in *pinhão* coat extracts, to test their antioxidant activity in biological systems, and to test the contribution of each individual compound to the total antioxidant activity.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) and “Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul” (FAPERGS) from Brazil.

References

- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis* (16th ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC.
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99, 191-203.
- Box, G.E.P., & Wilson, K.B. (1951). On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society*, 13, 1-45.
- Brandelli, A., Lopes, C.H.G. (2005). Polyphenoloxidase activity, browning potential and phenolic content of peaches during postharvest ripening. *Journal of Food Biochemistry*, v. 29, 624-637.
- Cacace, J.E., & Mazza, G. (2003). Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. *Journal of Food Engineering*, 59, 379-389.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Dolli, C., Souza, A.G., & Lajolo, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.
- Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Boutassouna, D., Stocker, P., & Vidal, N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97, 654-660.
- Gao, L., Mazza, G. (1996). Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls. *Journal of Food Science*, 61, 600-603.
- Goli, A.H., Barzegar, M., & Sahari, M.A. (2005). Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92, 521-525.
- Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P., Brasil, J.L., Simon, N.M., Dos Santos, A.A.Jr., Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Benvenuti, E.V., & Da Silva, E.A. (2007). Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 211-220.
- Liyana-Pathirana, C., & Shahidi, F. (2005). Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. *Food Chemistry*, 93, 47-56.
- Myers, R.H., & Montgomery, R.C. *Response Surface Methodology: Process and product optimization using designed experiments*. Wiley, New York, 2002.
- Pinelo, M., Del Fabbro, P., Marzocco, L., Nunez, M.J., Vicoli, M.C. (2005). Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. *Food Chemistry*, 92, 109-117.

- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Panala, A., Yang, M. Rice-Evans, C. (1998). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231-1237.
- Spigno, G., Tramelli, L., & Faveri, D.M. (2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*, 81, 200-208.
- Wettasinghe, M., & Shahidi, F. (1999). Evening primrose meal: A source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1801-1812.
- Yu, J., Ahmedna, M., & Goktepe, I. (2005). Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. *Food Chemistry*, 90, 199-206.
- Yilmaz, Y., Toledo, R.T. (2006). Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 41-44.
- Wettasinghe, M., & Shahidi, F. (1999). Antioxidant and free radical-scavenging properties of ethanolic extracts of defatted borage (*Borago officinalis* L.) seeds. *Food Chemistry*, 67, 399-414.
- Wolfe, K.L., & Liu, R.H. (2003). Apple peels as a value-added food ingredient. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1676-1683.

10 CAPÍTULO X – RESULTADOS COMPLEMENTARES

Neste capítulo serão apresentados resultados que não foram incluídos nos artigos ou comparações não realizadas anteriormente entre resultados já apresentados. Primeiramente, serão comparados os resultados das análises físico-químicas do pinhão cru e cozido e da farinha de pinhão cru. Posteriormente serão apresentados dados de isotermas do pinhão cru e cozido em baixos valores de atividade de água e curvas de secagem do pinhão inteiro com casca.

10.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizadas as análises físico-químicas do pinhão cru da safra 2004, do pinhão cozido da safra 2005 e da farinha de pinhão produzido com pinhão cru da safra 2005 (obtida ao desidratar em ar quente a 70° C). Os resultados foram mostrados nos artigos 2, 3 e 5 e serão comparados nesta seção (Tabela 10.1). Os resultados indicam que para pinhão cru e cozido os teores de proteínas, gorduras, cinzas e amido não foram expressivamente diferentes aos valores reportados por Cordenunsi et al. (2004) (mostrados na Tabela 1.1 do Capítulo I). Pequenas diferenças podem ser devidas à composição química dos materiais biológicos que dependem da safra, da região de coleta do pinhão ou da amostragem realizada.

Tabela 10.1: Análises físico-químicas do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão (% base seca).

Análise	Pinhão cru (safra 2004)	Pinhão cozido (safra 2005)	Farinha de pinhão (safra 2005)
Umidade (% bs)	87,6 ± 0,4	103,34 ± 0,43	5,83 ± 0,02
Atividade de água a 25° C	0,984 ± 0,004	0,987 ± 0,001	0,305 ± 0,03
Proteína (% bs)	5,57 ± 0,09	5,57 ± 0,11	5,62 ± 0,07
Lipídios (% bs)	2,33 ± 0,17	2,05 ± 0,06	2,35 ± 0,05
Resíduo mineral fixo (% bs)	2,16 ± 0,09	2,66 ± 0,09	2,52 ± 0,1
Amido (% bs)	66,6 ± 0,4	67,9 ± 0,6	63,9 ± 0,5
Fibra bruta (% bs)	2,8 ± 0,3	3,3 ± 0,4	1,6 ± 0,3
Acidez (mL de NaOH 0,1N /g bs)	2,70 ± 0,15	6,38 ± 0,25	3,02 ± 0,07
pH	6,5 ± 0,4	4,8 ± 0,3	5,7 ± 0,1

Como comentado anteriormente, os altos valores de atividade de água e umidade encontrados fazem com que o pinhão seja um produto muito suscetível às reações de deterioração. A alta umidade e

atividade de água do pinhão são reduzidas drasticamente no processo de produção da farinha, obtendo-se assim um produto menos perecível. Demais compostos não são alterados significativamente, com exceção da fibra bruta que diminui levemente. Porém, no pH e acidez são observadas diferenças entre o pinhão cru e cozido.

10.2 DADOS DE ISOTERMAS DO PINHÃO CRU E COZIDO A BAIXAS AW

Nos Capítulos II e III foram descritas as isotermas de desorção do pinhão cru e cozido, obtidas através da medida direta da atividade de água (com medidor de aw) e pelo método descrito por Ajibola et al. (2003). Com esse método não foi possível estudar a faixa de baixas atividades de água, pois foram obtidos valores de aw > 0,4. Para obter valores a baixa aw foi aplicado o mesmo método utilizado para a farinha de pinhão, descrito no artigo 5. Vale destacar que este método não pode ser utilizado para valores altos de aw para o pinhão devido à rápida contaminação por fungos. As Figuras 10.1 e 10.2 mostram os dados de sorção obtidos utilizando todos os valores (obtidos por ambos os métodos) para o pinhão cru e cozido. Nas Tabelas 10.2 e 10.3 observam-se os resultados do ajuste dos dados aos modelos de sorção. Nelas pode-se constatar que o modelo de Chirife novamente foi o que melhor ajustou os dados e que os coeficientes do modelo em cada caso foram semelhantes aos obtidos anteriormente (Capítulos IV e V). Os modelos que apresentaram um elevado erro ($MRE_{\text{médio}} > 30$) não foram apresentados (Henderson, Chung-Pfost e Smith para o pinhão cru e Henderson, Chung-Pfost para o pinhão cozido).

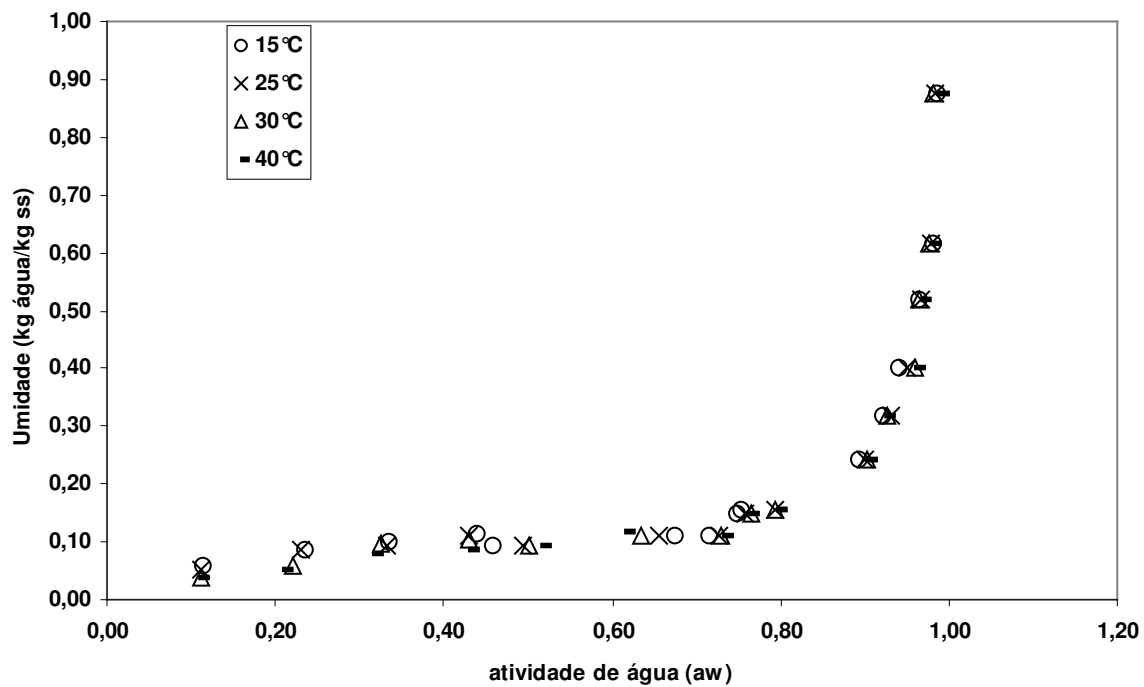


Figura 10.1: Isoterma de desorção do pinhão cru para toda a faixa de aw estudada.

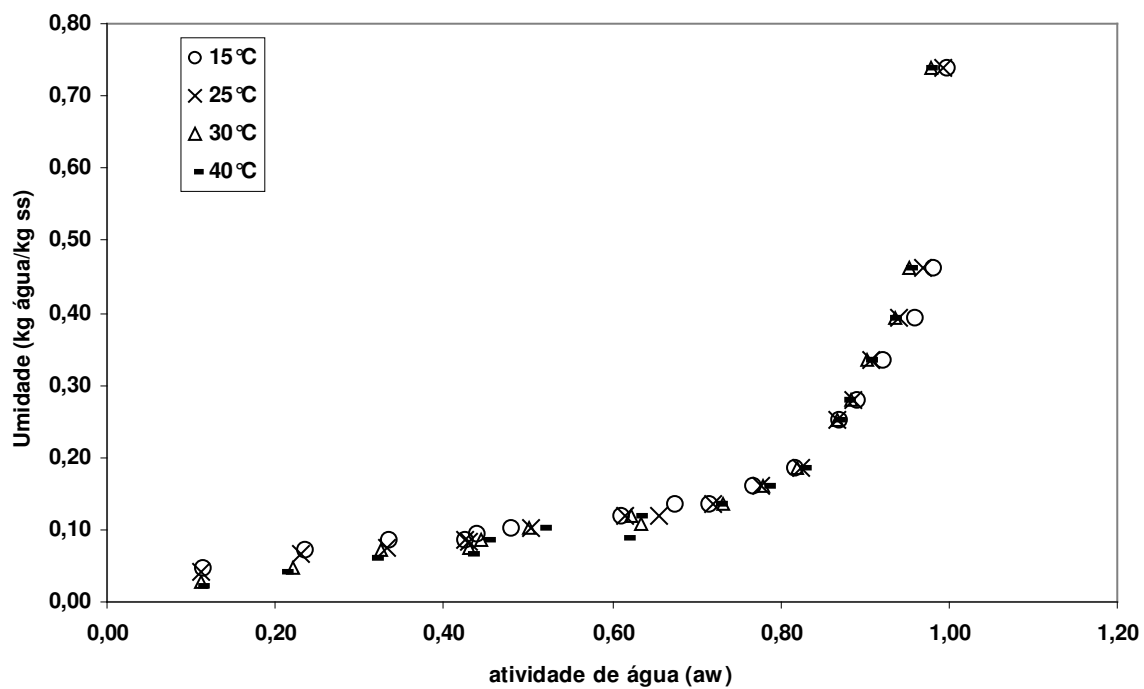


Figura 10.2: Isoterma de desorção do pinhão cozido para toda a faixa de aw estudada.

Tabela 10.2: Valores dos coeficientes e do erro relativo médio (ERM) obtido para os modelos de sorção aplicados aos dados experimentais de dessorção do pinhão cru.

Modelo	Constantes	Temperatura				Média
		15 ° C	25 ° C	30 ° C	40 ° C	
GAB	X _m	0,0347	0,0284	0,0262	0,0291	21,79
	C	1402311	559587	1330216	1712864	
	K	0,9700	0,9804	0,9852	0,9758	
	r ²	0,963	0,972	0,957	0,980	
	ERM (%)	19,70	22,48	25,38	19,60	
BET	X _m	0,0606	0,0571	0,0576	0,0508	11,66
	C	133,17	28,32	17,97	21,05	
	r ²	0,621	0,725	0,737	0,887	
	ERM (%)	11,47	13,13	13,67	8,36	
Halsey	A	0,010	0,0119	0,0134	0,0087	12,34
	B	1,7765	1,5980	1,4916	1,8036	
	r ²	0,977	0,988	0,972	0,993	
	ERM (%)	13,07	11,90	15,80	8,58	
Peleg	k ₁	0,8581	1,0446	1,3643	0,9212	13,67
	k ₂	0,1589	0,1843	0,2152	0,2083	
	n ₁	21,9131	31,6792	43,3115	33,5823	
	n ₂	0,4784	0,7586	1,0206	1,0496	
	r ²	0,969	0,980	0,970	0,984	
	ERM (%)	10,41	11,79	18,06	14,41	
	ERM (%)	18,59	18,75	22,37	12,87	
Oswin	A	0,0867	0,0706	0,0633	0,0806	18,15
	B	0,5322	0,5946	0,6361	0,5287	
	r ²	0,973	0,982	0,966	0,992	
	ERM (%)	18,59	18,75	22,37	12,87	
Chirife	A	-2,4387	-2,5569	-2,5179	-2,6600	10,35
	B	-0,4817	-0,5036	-0,4594	-0,5704	
	C	-0,0060	-0,0078	-0,0134	0,0009	
	r ²	0,980	0,994	0,989	0,994	
	ERM (%)	12,00	9,35	11,61	8,44	

Tabela 10.3: Valores dos coeficientes e do erro relativo médio (ERM) obtido para os modelos de sorção aplicados aos dados experimentais de desorção do pinhão cozido.

Modelo	Constantes	Temperatura				Média
		15 ° C	25 ° C	30 ° C	40 ° C	
GAB	X _m	0,0439	0,0439	0,0400	0,0394	
	C	665690	836917	2517	47,21	
	K	0,9365	0,9448	0,9657	0,9700	
	r ²	0,973	0,987	0,991	0,990	
	ERM (%)	11.43	8.85	11.57	12.14	
BET	X _m	0,0555	0,0523	0,0570	0,0579	
	C	31,4847	26,8082	6,6899	4,4385	
	r ²	0,916	0,954	0,961	0,957	
	ERM (%)	10.07	5.30	5.74	6.79	
Halsey	A	0,0004	0,0038	0,0138	0,0163	
	B	3,7921	2,4615	1,6533	1,5383	
	r ²	0,907	0,963	0,994	0,993	
	ERM (%)	33.15	22.62	10.53	13.38	
Peleg	k ₁	0,4602	0,5668	0,7819	0,8390	
	k ₂	0,2691	0,1927	0,2162	0,2330	
	n ₁	30,4215	15,8501	19,6213	20,7633	
	n ₂	1,3350	0,8842	1,1450	1,3695	
	r ²	0,972	0,980	0,988	0,986	
	ERM (%)	17.28	9.54	10.27	13.98	
Oswin	A	0,1397	0,1155	0,0869	0,0809	
	B	0,2512	0,3836	0,5635	0,6046	
	r ²	0,927	0,975	0,995	0,994	
	ERM (%)	29.04	15.14	7.03	8.53	
Chirife	A	-2,4331	-2,5584	-2,6662	-2,7303	
	B	-0,5236	-0,6305	-0,6642	-0,6960	
	C	0,0165	0,0213	0,0064	0,0050	
	r ²	0,991	0,992	0,995	0,994	
	ERM (%)	6.67	6.46	9.02	11.70	
Smith	A	0,0307	-0,0077	-0,0365	-0,0454	
	B	-0,2428	-0,3208	-0,3830	-0,3975	
	r ²	0,990	0,974	0,923	0,918	
	ERM (%)	8.58	20,54	34.26	40.20	

As Figuras 10.3 a 10.6 mostram os dados comparativamente para cada temperatura para o pinhão cru e cozido.

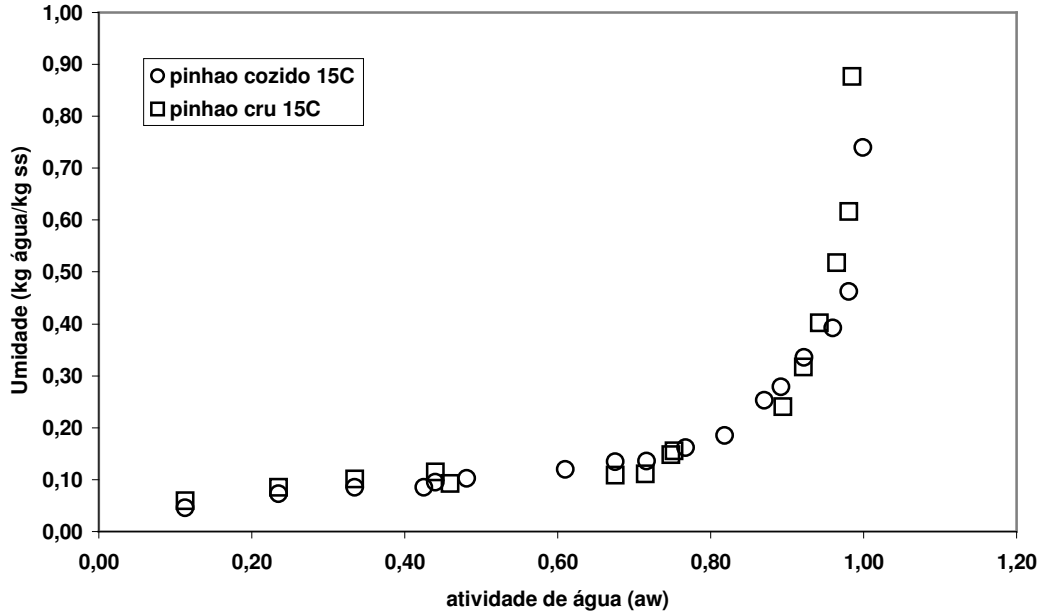


Figura 10.3: Comparação entre as isotermas de desorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 15°C.

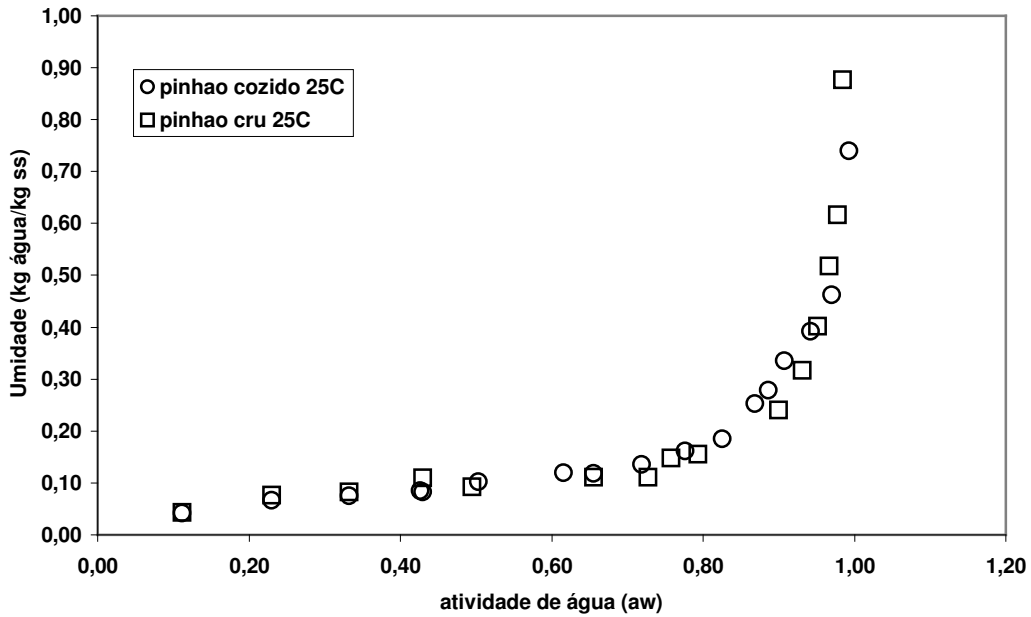


Figura 10.4: Comparação entre as isotermas de desorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 25°C.

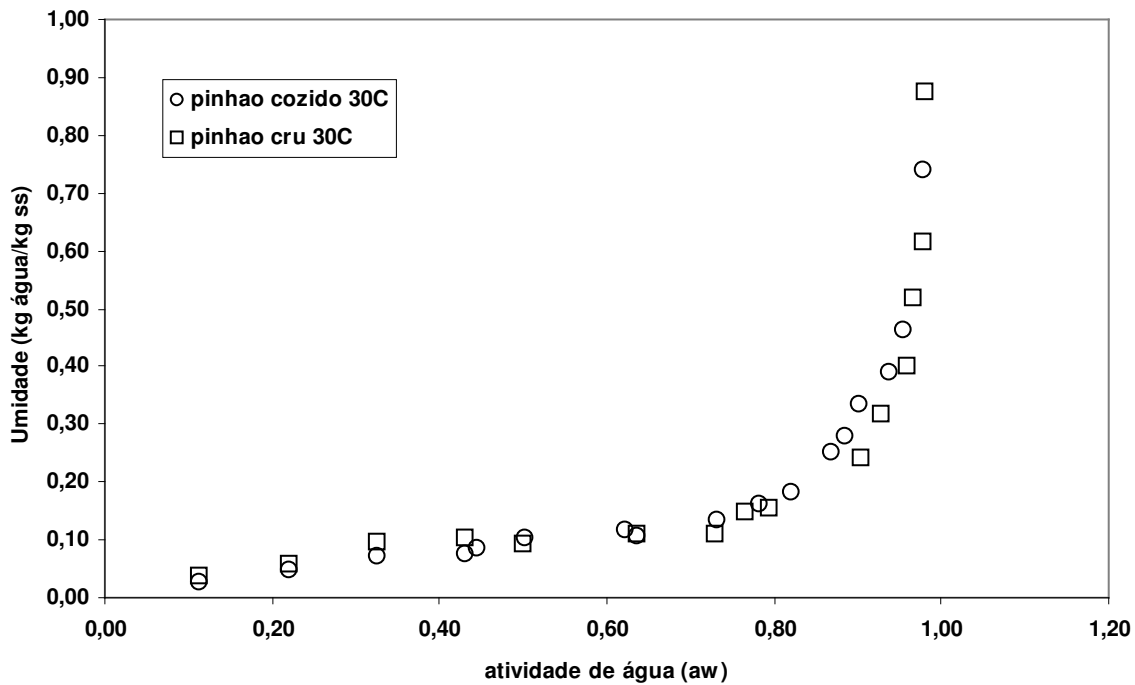


Figura 10.5: Comparação entre as isotermas de desorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 30°C.

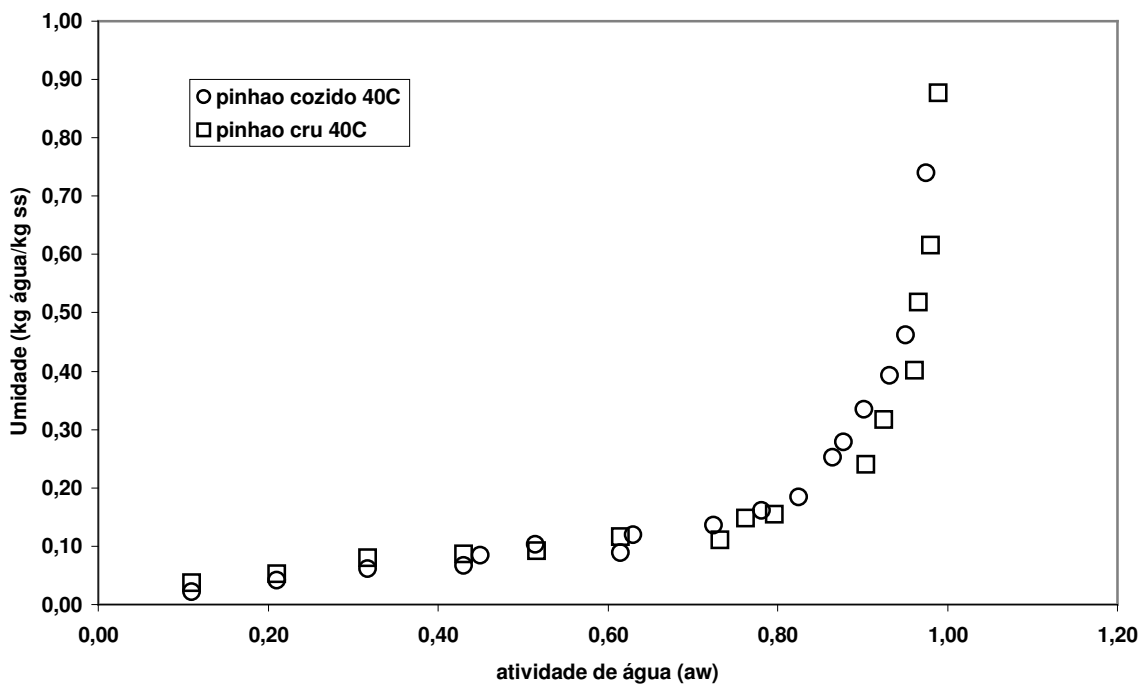


Figura 10.6: Comparação entre as isotermas de desorção do pinhão cru e do pinhão cozido na temperatura de 40°C.

As Figuras 10.7 e 10.8 mostram a comparação entre os dados de equilíbrio para a dessorção do pinhão cru e para adsorção da farinha de pinhão cru, para as temperaturas de 30 e 40°C respectivamente.

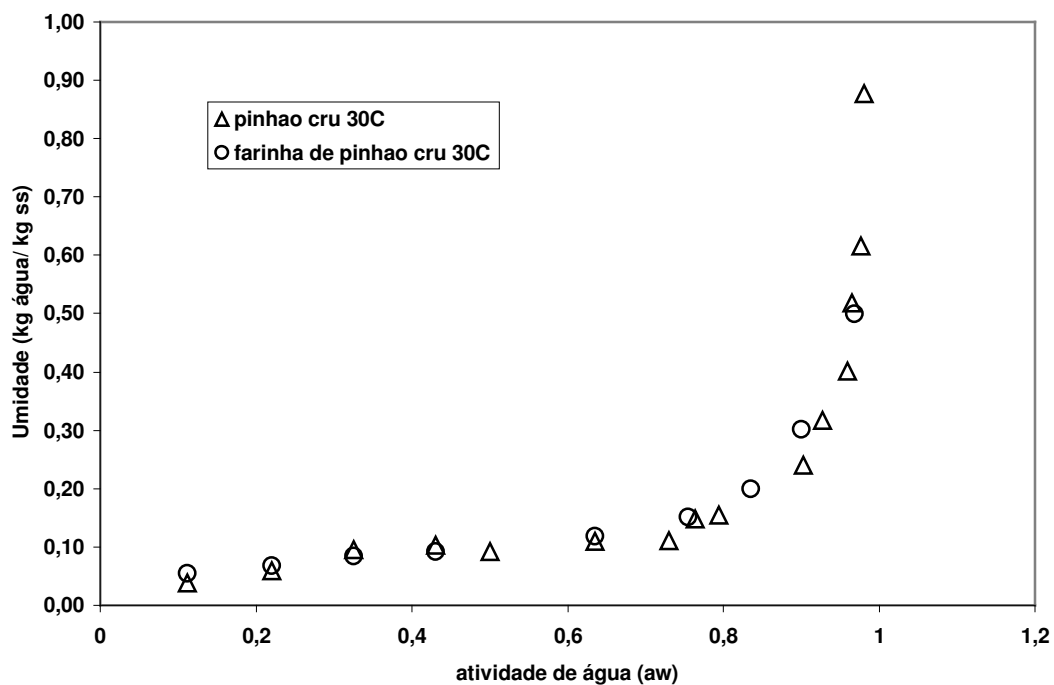


Figura 10.7: Comparação entre as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru e de dessorção do pinhão cru na temperatura de 30°C.

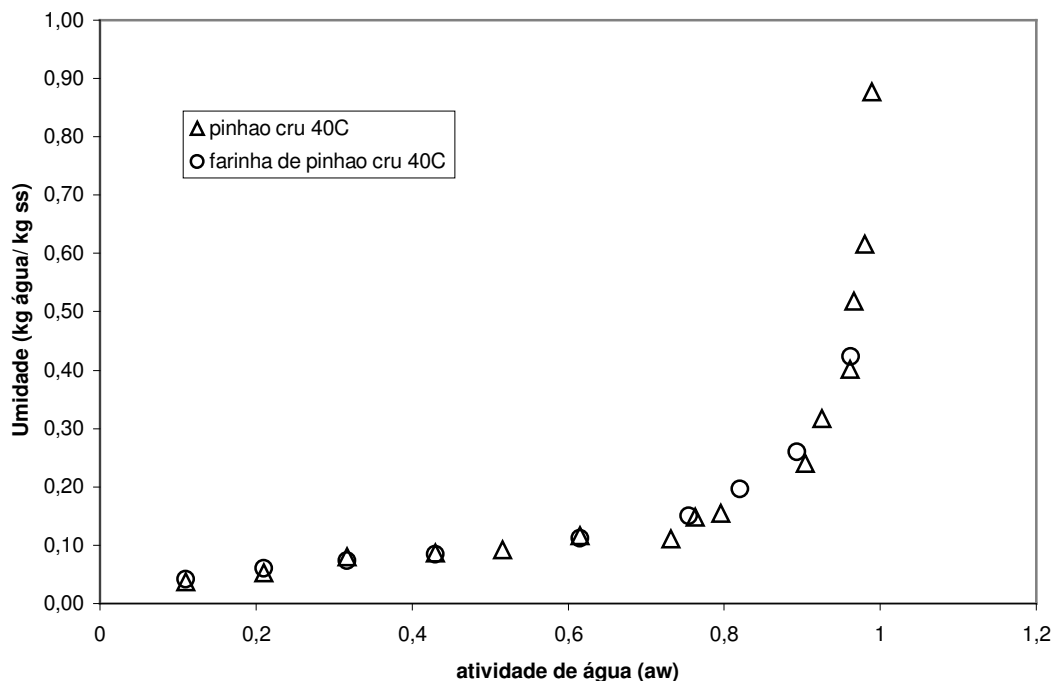


Figura 10.8: Comparação entre as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru e de dessorção do pinhão cru na temperatura de 40°C.

Na Tabela 10.4 é realizada uma comparação dos valores de umidade de monocamada (X_m) obtidos utilizando a equação de GAB para o pinhão cru, cozido e a farinha de pinhão. Os valores obtidos para a farinha foram mais semelhantes aos obtidos para o pinhão cozido do que para o pinhão cru. Isto pode ser explicado pelo fato de que a farinha foi obtida desidratando o pinhão cru a temperatura de 70°C, o que pode provocar gelatinização do amido durante as primeiras etapas da secagem.

Tabela 10.4: Comparação dos valores de monocamada (X_m) obtidos utilizando a equação de GAB.

Produto / faixa estudada	Temperatura (°C)					
	10	15	20	25	30	40
Pinhão cru / $aw > 0,4$		0,0325		0,0266	0,0243	0,0316
Pinhão cru / toda a faixa de aw		0,0347		0,0284	0,0262	0,0291
Pinhão cozido / $aw > 0,4$		0,0425		0,0435	0,0398	0,0394
Pinhão cozido / toda a faixa de aw		0,0439		0,0439	0,0400	0,0394
Farinha de pinhão cru / toda a faixa de aw	0,0660		0,0604		0,0577	0,0517

A Figura 10.9 mostra a variação da entalpia diferencial de sorção em função da umidade do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão cru. A Figura mostra que não existem diferenças entre a entalpia de adsorção da farinha e de desorção do pinhão cru. O mesmo pode ser observado na Figura 10.10 em relação à entropia de sorção. Comparando com entalpia e entropia de desorção do pinhão cozido são observadas diferenças, conforme comentado no artigo 3.

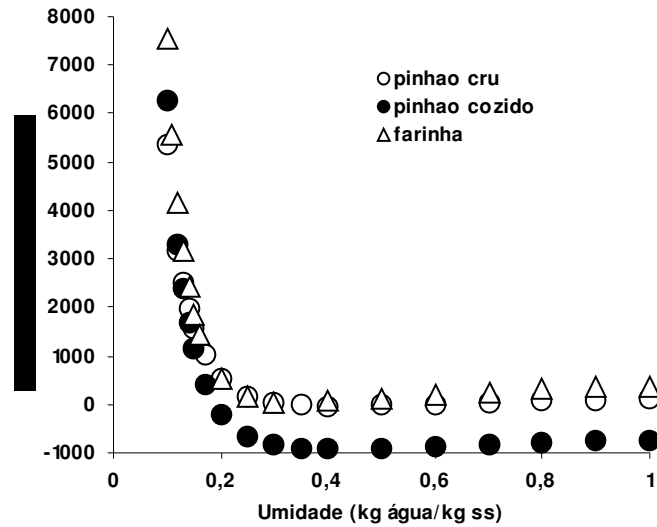


Figura 10.9: Comparação entre os valores obtidos para a entalpia diferencial de sorção do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão cru para cada umidade.

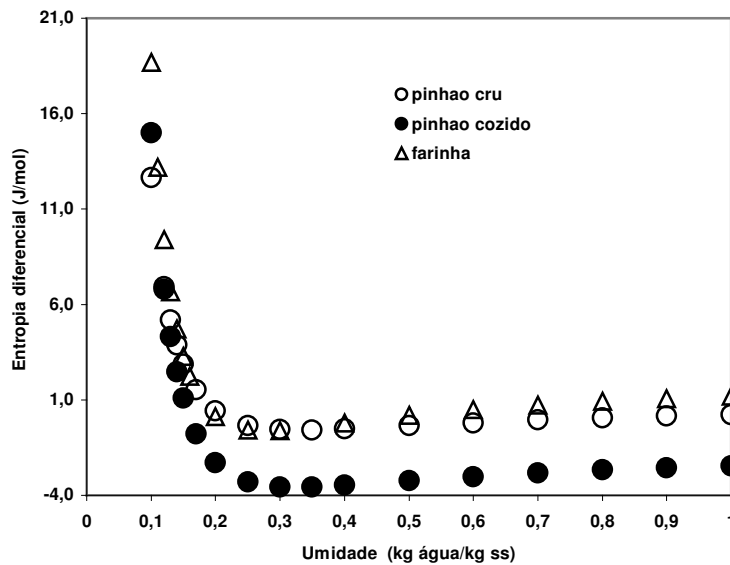


Figura 10.10: Comparação entre os valores obtidos para a entropia diferencial de sorção do pinhão cru, cozido e da farinha de pinhão cru para cada umidade.

A Tabela 10.5 mostra a comparação entre os valores obtidos para a temperatura isocinética e para a energia livre de Gibbs para os três casos. Pode ser observado que para T_{β} não existem diferenças significativas. Para ΔG foram obtidos valores próximos para o pinhão cru e para a farinha de pinhão cru, no entanto, para o pinhão cozido obteve-se um valor duas vezes maior, indicando a maior afinidade entre a água e o alimento no pinhão cozido, devido à gelatinização do amido.

Tabela 10.5: comparação entre os valores obtidos de T_{β} e ΔG para o pinhão cru, cozido e a farinha de pinhão.

Propriedade	Pinhão cru	Pinhão cozido	Farinha de pinhão cru
T_{β} (K)	422 ± 18	401 ± 17	407 ± 20
ΔG (J/mol)	192	524	209

10.3 CURVAS DE SECAGEM DO PINHÃO CRU INTEIRO E COM CASCA

Foram obtidas as curvas de secagem para o pinhão cru inteiro e com casca nas temperaturas de 55, 70 e 85°C. Os resultados obtidos para a variação da umidade (b_s) e para a atividade de água são mostrados nas Figuras 10.11 e 10.12, respectivamente.

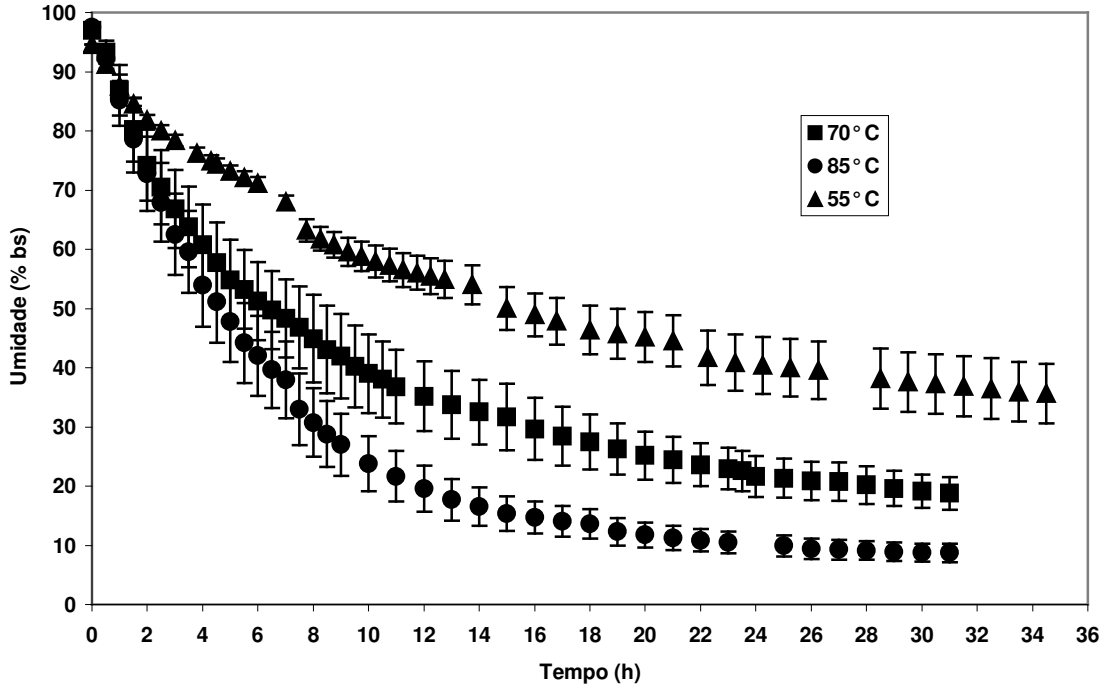


Figura 10.11: Curvas de secagem do pinhão cru inteiro e com casca em diferentes temperaturas.

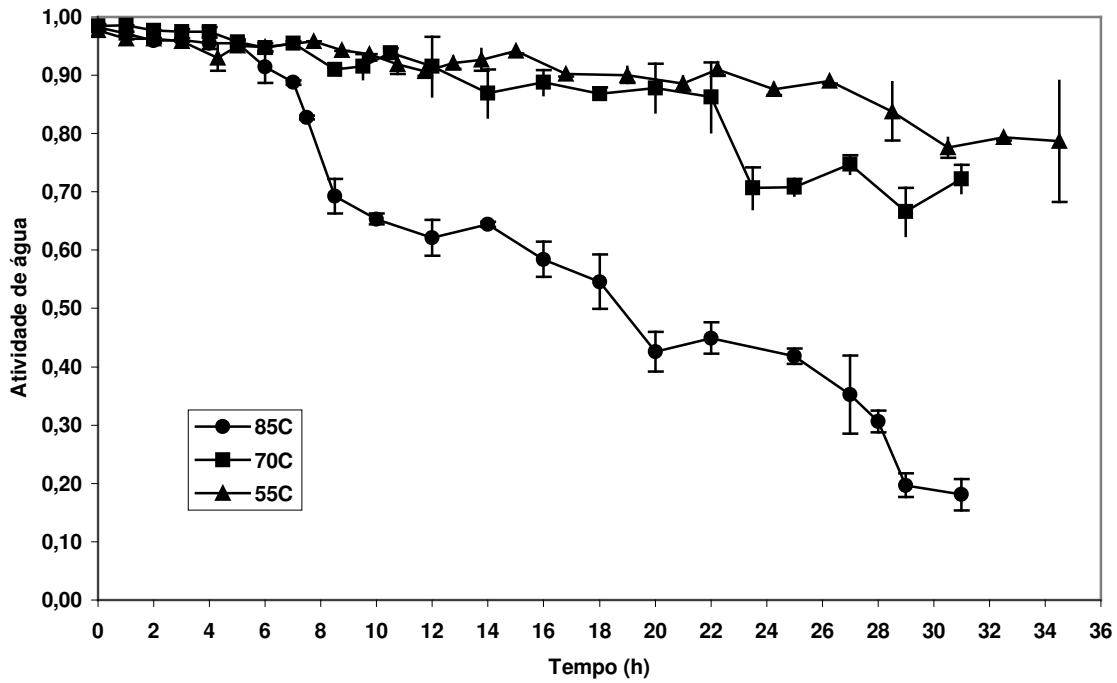


Figura 10.12: Variação da atividade de água das sementes em função do tempo de secagem em diferentes temperaturas para o pinhão cru inteiro e com casca.

Pode ser observado, que os tempos de secagem para obter umidades e atividades de água semelhante às obtidas para o pinhão cru descascado e cortado em semi-rodela é maior, devido à resistência da casca à transferência de umidade (ver resultados do Capítulo IV). Além disso, os erros obtidos são maiores (desvio padrão).

A Tabela 10.6 mostra os dados obtidos ao ajustar os modelos de secagem para período de secagem decrescente (Tabela 1.3 do Capítulo I) utilizando a aproximação para X_R (considerando $X_R = \frac{X}{X_0}$ para longos tempos de secagem, conforme Thakor et al., 1999) . Pode-se observar que os modelos de Henderson & Pabis (Eq 3), logarítmico (Eq 4) e exponencial com dois termos (Eq 5) foram os que melhor conseguiram ajustar os dados experimentais para todas as temperaturas de secagem.

Tabela 10.6: Parâmetros estimados, R^2 , χ^2 , RMSD e MRD para os modelos de secagem de pinhão

cru inteiro e com casca considerando a simplificação $X_R = \frac{X}{X_0}$.

Eq	T (°C)	Estimated values	R^2	χ^2	RMSD	MRD (%)
1	55	k = 0,03810	0.9000	$3,228 \times 10^{-3}$	0,0562	9,15
	70	k = 0,0813	0.8901	$5,376 \times 10^{-3}$	0,0725	20,09
	85	k = 0,1330	0.9775	$1,626 \times 10^{-4}$	0,0398	23,88
2	55	a = 0,9051 k = 0,0314	0.9572	$1,414 \times 10^{-3}$	0,0368	5,31
	70	a = 0,9742 k = 0,5919	0.9405	$2,981 \times 10^{-3}$	0,0533	12,83
	85	a = 0,9602 k = 0,1260	0.9795	$1,518 \times 10^{-4}$	0,0380	22,15
3	55	a = 0,1590 k = 0,2066 b = 0,7781 g = 0,0375 c = 0,0505 h = -0,0344	0.9973	$9,693 \times 10^{-5}$	0,0092	1,13
	70	a = 0,0043 k = -0,0793 b = 0,5932 g = 0,0454 c = 0,4189 h = 0,3005	0.9993	$3,722 \times 10^{-5}$	0,0057	0,79
	85	a = 0,0751 k = -0,0049 b = 0,6843 g = 0,1665 c = 0,2535 h = 0,1665	0.9993	$5,906 \times 10^{-5}$	0,0071	2,41
4	55	a = 0,6373 k = 0,0803 c = 0,3398	0.9970	$1,011 \times 10^{-4}$	0,0097	1,15
	70	a = 0,7706 k = 0,1401 c = 0,2058	0.9949	$2,615 \times 10^{-4}$	0,0156	3,52
	85	a = 0,9284 k = 0,1692 c = 0,0857	0.9993	$5,515 \times 10^{-5}$	0,0071	2,16
5	55	a ₁ = 0,5142 k ₁ = 0,0985 a ₂ = 0,4678 k ₂ = 0,0079	0.9972	$9,719 \times 10^{-5}$	0,0094	1,17
	70	a ₁ = 0,4975 k ₁ = 0,0321 a ₂ = 0,5136 k ₂ = 0,2478	0.9991	$4,473 \times 10^{-5}$	0,0066	1,38
	85	a ₁ = 0,0751 k ₁ = -0,0049 a ₂ = 0,9378 k ₂ = 0,1665	0.9993	$5,577 \times 10^{-5}$	0,0071	2,41
6	55	k = 0,0942 n = 0,6832	0.9922	$2,533 \times 10^{-4}$	0,0157	2,52
	70	k = 0,1852 n = 0,6644	0.9900	$5,017 \times 10^{-4}$	0,0219	4,29
	85	k = 0,1854 n = 0,8345	0.9888	$8,315 \times 10^{-4}$	0,0281	14,46
7	55	a = 1,0283 k = 0,1106 n = 0,6428	0.9932	$2,297 \times 10^{-4}$	0,0146	2,26
	70	a = 1,0582 k = 0,2227 n = 0,6158	0.9925	$3,678 \times 10^{-4}$	0,0190	3,64
	85	a = 1,0533 k = 0,2182 n = 0,7833	0.9904	$7,278 \times 10^{-4}$	0,0259	13,14
8	55	k = 0,0315 n = 0,6832	0.9922	$2,592 \times 10^{-4}$	0,0157	2,52
	70	k = 0,0790 n = 0,6644	0.9900	$5,017 \times 10^{-4}$	0,0219	4,29
	85	k = 0,1327 n = 0,8345	0.9888	$8,315 \times 10^{-4}$	0,0281	14,46
9	55	a ₁ = -0,0437 a ₂ = 0,0008	0.9743	$8,488 \times 10^{-4}$	0,0285	4,32
	70	a ₁ = -0,0744 a ₂ = 0,0017	0.9100	$4,510 \times 10^{-3}$	0,0656	15,87
	85	a ₁ = -0,0931 a ₂ = 0,0022	0.9156	$6,248 \times 10^{-3}$	0,0770	36,23
10	55	a = -9,3901 b = 24,4107	0.9931	$7,521 \times 10^{-1}$	0,8477	7,12
	70	a = -3,1203 b = 9,0623	0.9965	$3,136 \times 10^{-1}$	0,5472	8,94
	85	a = -2,3326 b = 3,7272	0.9773	2,104	1,4138	18,69

Neste caso não foi calculada a difusividade mássica devido à falta de homogeneidade da semente quanto à espessura, impedindo a aproximação dos cálculos como camada delgada.

11 CAPÍTULO XI - DISCUSSÃO GERAL

Neste trabalho foram realizados diversos estudos sobre o pinhão: suas características físicas, químicas, termodinâmicas e tecnológicas com o intuito de contribuir com os conhecimentos sobre esta semente, melhorar as condições de armazenamento e distribuição e diversificar a sua utilização, que hoje praticamente se restringe ao consumo da semente após cozimento em água.

Primeiramente foi estudada a vida de prateleira do pinhão armazenado em três temperaturas: 25, 5 e -18°C (Capítulo III). Durante a estocagem houve pequenas flutuações do conteúdo de umidade nas diferentes condições de armazenamento (Figura 3.2), mas não houve mudanças significativas da atividade de água durante a estocagem nas diferentes condições. O pH apresentou uma leve tendência à queda durante o armazenamento, sendo que o pH final foi aproximadamente de 6,4, não havendo diferença significativa da temperatura de estocagem (Figura 3.3). Houve uma leve tendência ao aumento da acidez durante a estocagem do pinhão sob refrigeração e congelamento, condizente com a tendência de diminuição do pH (Figura 3.4). Nos primeiros dias de estocagem do pinhão a 25°C este apresentou contaminação por bolores e leveduras e, após aproximadamente 1 mês de estocagem contaminação bacteriana (Tabela 3.1). Além disso, foram detectados pinhões brotados a partir do 5º dia de armazenamento a 25°C . A semente armazenada sob refrigeração (5°C) não apresentou crescimento bacteriano durante os 8 meses de estocagem mas apresentou uma contagem $> 1 \times 10^3$ UFC/g de bolores e leveduras nos dias 28, 78 e 253. Também foi observada a presença de sementes brotadas a partir do 3º mês de armazenamento, limitando a sua vida de prateleira. O pinhão estocado sob congelamento não apresentou nenhum tipo de crescimento microbiano durante os 8 meses de estocagem. Também não foram detectados pinhões brotados.

Quando o pinhão é armazenado a temperatura ambiente ou de refrigeração, a respiração aeróbia continuá acontecendo, com o conseqüente aumento da água livre e da umidade relativa entorno da semente. Quando esta umidade não é retirada, aumenta a atividade de água da semente e da casca possibilitando o rápido crescimento de fungos. Isto foi verificado neste estudo, pois os pinhões foram armazenados em sacos hermeticamente fechados, sem possibilidade de retirar a água formada pela respiração.

A análise sensorial do pinhão armazenado em cada temperatura separadamente não apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) em nenhum dos atributos durante a estocagem, comparando os diferentes dias testados nesta condição (Tabela 3.2). Ou seja, as características sensoriais do pinhão não são alteradas ao longo de 40 dias a temperatura ambiente, 6,5 meses sob refrigeração e 8 meses de armazenamento sob congelamento. No entanto, quando comparadas as temperaturas de estocagem foram observadas algumas diferenças significativas. Para o atributo aroma, existiu diferença significativa apenas no dia 106, ao comparar o pinhão armazenado sob refrigeração e sob congelamento, sendo que o primeiro apresentou uma média maior do que o segundo. Para o atributo mastigabilidade, houve diferença significativa ($p < 0,05$) em três dos dias testados podendo-se observar uma média menor para o pinhão armazenado sob congelamento, indicando que este se apresenta mais duro do que o pinhão armazenado a temperatura ambiente ou sob refrigeração. Para os atributos aparência e sabor não houve diferenças significativas em nenhum dos pontos testados entre as amostras armazenadas nas diferentes condições. Isto indica que o pinhão poderia ser armazenado sob refrigeração ou congelamento sem alterações organolépticas importantes.

O pinhão, por possuir alta umidade e atividade de água, facilita o crescimento de fungos durante a estocagem à temperatura ambiente e refrigerado, assim como o aparecimento de brotação. Como mencionado anteriormente, estes fenômenos são perceptíveis nos seus primeiros estágios somente quando descascada a semente. Portanto, para evitar este problema é importante a adoção de boas práticas durante a colheita e minimizar ao máximo o tempo entre a colheita e a estocagem. Neste trabalho (Capítulo III) foram propostas uma série de operações preliminares (simples e baratas) prévias ao armazenamento e ao processamento do pinhão com o intuito de melhorar as condições de higiene e aumentar a vida de prateleira do produto (Figura 3.5). As operações sugeridas são: recepção, limpeza, seleção e classificação. A recepção deve ser realizada em ambiente limpo, seco e fresco, isolado de animais e insetos, de modo a não aumentar a carga de contaminantes. A limpeza tem o objetivo de retirar o material estranho e diminuir a carga microbiana, através de lavagem com água clorada (200 ppm) e posterior secagem. A seleção deve ser realizada por operários treinados, capazes de captar simultaneamente certos fatores de classificação, sendo visual e manual. O intuito desta etapa é descartar pinhões brotados, com contaminação por fungos, abertos ou com quebras e eventuais falhas que tenham ficado da etapa anterior. A classificação visa padronizar ou uniformizar a venda e

comercialização das sementes, sendo classificados os pinhões por cor da superfície da casca e tamanho. Os principais problemas do armazenamento do pinhão são: brotamento, ataque por fungos, perda ou ganho de umidade (dependendo da umidade relativa do meio) e infestação por larvas. A casca do pinhão, estando intacta e a semente sadia, oferece uma boa resistência para ataque de fungos, em ambientes de baixa umidade relativa e temperatura. Para armazenar por um tempo mais prolongado, recomenda-se a estocagem sob refrigeração ou congelamento, conforme resultados obtidos neste trabalho. Quando retirado da câmara fria, o aumento de temperatura deverá ser lento, para evitar que o pinhão agregue umidade do ar.

Para otimizar as condições de armazenamento é também importante conhecer as isotermas de sorção dos produtos alimentícios. Neste trabalho foram apresentadas as isotermas de dessorção do pinhão cru (Capítulo IV) e cozido (Capítulo V) e as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru (obtida ao desidratar pinhão cru a 70°C, Capítulo VII). As isotermas de dessorção do pinhão cru e cozido foram obtidas primeiramente através da medida direta da atividade de água (com medidor de a_w) e da determinação da umidade de amostras com diferentes teores de água. Com este método não foi possível estudar toda a faixa de a_w , sendo necessária a aplicação do método padrão recomendado pelo Projeto COST 90 (Speiss & Wolf, 1983) para obter dados de equilíbrio em valores de a_w baixos. Ao comparar os dados obtidos para o pinhão cru e cozido pode-se observar que em ambos os casos a temperatura tem uma influência relativamente pequena nas isotermas de dessorção (Figuras 10.1 e 10.2). Em ambos os casos, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Chirife, tanto para o ajuste utilizando dados para a_w maiores (Tabela 2 do Capítulo IV e Tabela 5.2), quanto para toda a faixa de a_w estudada (Tabelas 10.2 e 10.3). Os valores de umidade de monocamada obtidos através da equação de GAB (X_m) foram maiores para o pinhão cozido, indicando a influência da gelatinização do amido durante o cozimento (Tabela 10.4). O cozimento do pinhão resultou num aumento da entalpia diferencial para baixos conteúdos de água provavelmente devido à gelatinização do amido e conseqüente requerimento maior de energia para remover água do pinhão (Figura 10.9). No entanto, foi observado o efeito contrário em conteúdos de água maiores, mas deve ser notado que um valor negativo de entalpia diferencial (como o obtido no caso) não tem um significado físico e deve estar dentro do erro da determinação, conforme especificado por Kaymak-Ertekin & Gedik (2004). Os valores de entropia diferencial também foram maiores para o pinhão cozido a baixas umidades, indicando que tem um maior número de sítios de sorção disponíveis para um determinado nível de

energia; mas o efeito contrário foi obtido para a_w maiores (Figura 10.10). A teoria compensatória foi aplicada tanto para o pinhão cru quanto para o pinhão cozido, sendo determinada a temperatura isocinética (Tabela 10.5), obtendo-se valores semelhantes para ambos e um processo entalpicamente controlado ($T_\beta > T_{hm}$). Para ambos os casos o processo de dessecção é não espontâneo ($\Delta G > 0$), sendo que o valor de energia livre de Gibbs foi maior para o pinhão cozido (Tabela 10.5), indicando que este tem maior afinidade por água do que o pinhão cru, resultado que pode ser explicado pela gelatinização do amido.

Para as isotermas de adsorção da farinha de pinhão cru o modelo que melhor se ajustou aos dados foi também o modelo de Chirife (Tabela 7.2). A farinha utilizada foi obtida desidratando o pinhão cru a temperatura de 70°C, o que poderia provocar gelatinização do amido durante as primeiras etapas da secagem (pois esta temperatura é de aproximadamente 63,4°C segundo Bello-Pérez et al., 2006). Isto pode explicar os valores de umidade de monocamada obtidos para a farinha utilizando a equação de GAB, que foram mais semelhantes aos obtidos para o pinhão cozido do que para o pinhão cru (Tabela 10.4).

No Capítulo VI foi avaliada a cinética de secagem do pinhão cru e cozido descascado e cortado em semi-rodelas, em diferentes temperaturas (55, 70 e 85°C). O pinhão não apresentou um período de taxa constante, apresentando apenas um período de taxa decrescente (Figuras 6.1 e 6.3). As umidades de equilíbrio foram determinadas experimentalmente através de grandes tempos de secagem (Tabela 6.2). Os valores para o pinhão cozido foram maiores dos obtidos para o pinhão cru (para cada temperatura) devido à gelatinização do amido que acontece durante o cozimento do pinhão. Isto faz com que o pinhão consiga absorver uma maior quantidade de água na sua matriz. Este fato está em concordância com os maiores valores obtidos nas isotermas de dessecção do pinhão cru e cozido para a umidade de monocamada calculada através da equação de GAB (Tabela 10.4). Foram testados vários modelos descritos na literatura para este período utilizando ou não a aproximação para X_R . Foi constatado que os modelos ajustaram-se melhor aos dados quando utilizou-se o valor da umidade de equilíbrio (X_e) para o cálculo de X_R e também ao usar os dados para o pinhão cozido ao comparar com o pinhão cru (Tabelas 6.3 a 6.6). Dentre os modelos, os que apresentaram melhores resultados foram os modelos Logarítmico e de Page, amplamente utilizados na literatura para modelar secagem de produtos alimentícios. A difusividade foi posteriormente calculada e aumentou com o aumento da temperatura

(Tabelas 6.7 e 6.8). Os valores de difusividade usando a aproximação para X_R foram menores do que aqueles calculados utilizando os valores experimentais de X_e , pois os valores de X_R utilizando a aproximação são maiores. Os valores de difusividade para o pinhão cru foram maiores do que os obtidos para o pinhão cozido, indicando que a gelatinização do amido afeta a estrutura celular e pode aumentar a resistência interna ao movimento de água na matriz. Outros autores obtiveram resultados similares (Leeratanarak et al., 2006) em batata após branqueamento. No entanto alguns autores obtiveram resultados opostos para outros produtos (Ibanoglu & Maskan, 2002). A energia de ativação, calculada através da equação de Arrhenius foi menor para o pinhão cozido do que para o pinhão cru (Tabelas 6.7 e 6.8), indicando que é necessária uma energia menor para remover a água do pinhão após o cozimento. Isto está em concordância com o maior valor de energia livre de Gibbs obtido para a dessorção do pinhão cozido (Tabela 10.5). No entanto, não parece concordar com as diferenças obtidas para a difusividade mássica (Tabelas 6.7 e 6.8). Cabe ressaltar que a formação de crosta na superfície do pinhão pode também afetar a transferência de massa.

Na produção de farinha de pinhão, foram estudados seis tipos de farinha (Capítulo VII). Foram produzidas três farinhas com pinhão cru (desidratado nas temperaturas de 55, 70 e 85°C) e três farinhas com pinhão cozido (desidratado nas mesmas condições usadas para o pinhão cru). As farinhas foram analisadas, determinando-se a atividade de água, umidade, pH, acidez e quantidade de compostos fenólicos totais (CFT). Observou-se que quanto maior a temperatura de secagem, menores a atividade de água e a umidade final das farinhas (Tabela 8.3). Ao comparar as farinhas de pinhão cru e cozido, para uma mesma temperatura, observou-se que as primeiras possuem uma umidade e atividade de água menor do que as segundas, o que está em concordância com os valores de umidade de equilíbrio obtidas nas curvas de secagem do pinhão (Tabela 6.2). Isto, como citado anteriormente, é provavelmente devido à gelatinização do amido durante o cozimento do pinhão em autoclave, o que provoca um aumento de incorporação de água na matriz. Em relação à quantidade de CFT as farinhas produzidas com pinhão cozido contêm maior quantidade de CFT do que aquelas produzidas com pinhão cru (Tabela 8.3). Estes mesmos resultados foram obtidos ao comparar o conteúdo de CFT para o pinhão cru e cozido (Tabela 8.2) e evidencia a migração dos compostos fenólicos presentes na casca para a semente durante o cozimento. Este fato foi relatado também por Cordenusi et al. (2004). Com respeito à cor (Tabela 8.4), quando comparado somente as farinhas produzidas com pinhão cru, ao aumentar a temperatura de secagem do pinhão, diminui a luminosidade (L^*) e aumentam as

coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , indicando uma farinha menos branca. Ao comparar as farinhas produzidas com pinhão cru e cozido nota-se uma significativa diminuição na luminosidade para a farinha produzida com pinhão cozido e um acréscimo na coordenada a^* , com aumento da tonalidade vermelha. As diferenças de cor entre elas foram percebidas até visualmente, sendo que as farinhas de pinhão cru apresentam cor branca e as farinhas de pinhão cozido cor marrom clara. Estes dados estão em concordância com os obtidos para o conteúdo de CFT, devido à migração de compostos fenólicos da casca para a semente durante o cozimento do pinhão, conforme comentado. Além disso, a diferença de cor pode ser devida também à reação de Maillard durante o cozimento em autoclave, já que o pinhão cru contém proteínas e aproximadamente 2,25 % bu de glicose e 0,07 % bu de frutose (açúcares redutores), segundo dados de Cordenusi et al (2005). Foi possível agrupar as farinhas através de análise por componentes principais utilizando os dados das análises realizadas, sendo agrupadas pelo cozimento e pela temperatura de secagem. Foi observado também que as farinhas produzidas com pinhão cozido possuem odor e sabor característico de pinhão, o que não acontece com as farinhas produzidas com pinhão cru. Este fato evidencia a importância do cozimento no desenvolvimento do flavor do pinhão (onde a reação de Maillard provavelmente também seja importante). Ao comparar os parâmetros de qualidade das farinhas, conclui-se que em termos de cor a farinha de pinhão cru foi a mais aceita, mas não em termos de flavor característico de pinhão.

Utilizando as farinhas de pinhão cru e cozido desidratados a 70°C foram desenvolvidas quatro formulações para suflê de pinhão, sendo avaliadas através de análise sensorial quanto à aceitabilidade. De acordo com os resultados obtidos a amostra de suflê produzido com farinha de pinhão cozido e com pinhão triturado semi-desidratado obteve a maior pontuação, com diferenças significativas em relação às demais, com exceção da amostra de suflê produzido com farinha de pinhão cozido e sem pinhão triturado semi-desidratado. Esta formulação foi a segunda melhor pontuação seguida da formulação C (suflê produzido com farinha de pinhão cru com pinhão triturado), mas sem diferenças significativas entre elas. A que apresentou a menor pontuação foi a formulação de suflê produzido com farinha de pinhão cru e sem pinhão triturado. Com isso é possível afirmar que suflê produzido com farinha de pinhão cozido apresenta uma aceitação significativamente maior do que suflê produzido com farinha de pinhão cru. A presença de pinhão triturado semi-desidratado tem influência positiva na aceitação do produto. No entanto, para uma formulação comercial de pó para preparo de suflê de pinhão poderia se

adotar a formulação da amostra sem pinhão triturado semi-desidratado para facilitar a produção, estabilidade e comercialização do produto.

A migração de compostos fenólicos da casca do pinhão para a semente durante o cozimento foi evidenciada nos resultados obtidos ao comparar o pinhão cru e cozido e as farinhas de pinhão cru e cozido. No estudo da extração dos compostos fenólicos da casca, primeiramente foi avaliada a extração com quatro solventes diferentes: metanol, etanol, álcool isopropílico e água. O metanol apresentou os melhores resultados, no entanto, o etanol foi escolhido, pois apresentou resultados um pouco inferiores mas é mais adequado em termos de toxicidade. Posteriormente foi realizado um experimento fatorial 2^3 com 6 pontos axiais e 5 repetições no ponto central, utilizando o volume de solvente, a concentração de etanol e a temperatura de extração como variáveis. As três apresentaram efeito significativo na extração de compostos fenólicos, sendo o volume de solvente e a concentração do etanol as mais relevantes. Quanto à atividade antioxidante, a temperatura não apresentou efeito significativo ($p < 0,05$). Foram obtidos modelos utilizando as três variáveis codificadas para a concentração de compostos fenólicos no extrato (mg CE/mL), a quantidade total de compostos fenólicos extraídos por grama de casca (mg CE/g) e a capacidade antioxidante do extrato (mg AAE/mL). Os modelos obtidos foram significativos através do teste de Fischer e apresentaram $R^2 > 0.82$. Foram avaliadas as condições em que é maximizada a concentração de compostos fenólicos no extrato e a sua capacidade antioxidante (utilizando volumes menores de solvente e concentração de etanol entre 50 e 70%). No entanto, utilizando volumes menores a quantidade total de compostos fenólicos extraídos por grama de casca é menor, como era de esperar. Vários autores reportaram que a adição de água ao etanol aumenta o rendimento da extração, utilizando concentrações de 70 e 80% (Yu et al., 2005; Nepote et al., 2005, respectivamente). Utilizando os modelos obtidos, foi possível determinar as condições onde tem-se uma maior concentração de compostos fenólicos e de atividade antioxidante no extrato, obtendo-se valores de $6,3 \text{ mg CE mL}^{-1}$ e $10.2 \text{ mg AAE mL}^{-1}$, respectivamente. No entanto, se o objetivo é maximizar a quantidade total de compostos fenólicos extraída (e não a concentração no extrato), deve ser usado uma quantidade maior de solvente por grama de casca, obtendo-se um valor máximo de $21,6 \text{ mg CE mL}^{-1}$. Este valor é semelhante ao obtido para extratos de plantas medicinais da Argélia, cascas de maçã e pistache, aproximadamente 100 vezes maior ao obtido para casca e sementes de tomate e 5 vezes menor ao obtido para cascas de amendoim. A casca de pinhão poderia ser uma interessante fonte

de compostos fenólicos com atividade antioxidante, sendo que devem ser realizados estudos para identificar estes compostos e avaliar o seu efeito *in vivo*.

12 CAPÍTULO XII - CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir o que segue.

a) O pinhão tem uma umidade ($> 80\%$ bs) e uma atividade de água ($\sim 0,98$) muito altas, o que dificulta a sua comercialização.

b) O pinhão pode ser armazenado durante 5 dias a temperatura ambiente, 3 meses sob refrigeração e pelo menos, durante 8 meses sob congelamento. Os principais fatores limitantes na sua vida de prateleira são a germinação e o desenvolvimento de fungos. Nenhum destes acontece sob congelamento.

c) É importante a adoção das seguintes operações preliminares para preservar a qualidade das sementes até a comercialização: limpeza, seleção, classificação e armazenamento. Sugere-se adotar boas práticas de colheita para minimizar a contaminação. Sugere-se realizar o armazenamento sob refrigeração ou congelamento.

d) A forma das isotermas do pinhão cru e cozido são muito semelhantes, sendo pouco afetadas pela temperatura na faixa estudada. Para ambos os casos, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Chirife. Os dados experimentais foram utilizados para determinar as propriedades termodinâmicas: calor de sorção (entalpia diferencial) e entropia diferencial. A entalpia diferencial de desorção foi calculada utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, sendo decrescente com o aumento da umidade e tornando-se assintótica a um valor de umidade de aproximadamente $0,25$ kg/kg (bs) para o pinhão cru e de $0,30$ kg/kg (bs) para o pinhão cozido. A entropia diferencial apresentou a mesma tendência. O gráfico da entalpia diferencial versus a entropia diferencial satisfaz a teoria compensatória. O processo de desorção é um processo controlado pela entalpia (temperatura isocinética $>$ temperatura média harmônica) e não espontâneo ($\Delta G > 0$), tanto para o pinhão cru quanto para o pinhão cozido.

e) As isotermas de adsorção da farinha produzida com pinhão cru também foram obtidas. O modelo de Chirife, foi novamente o que melhor se ajustou aos dados. A entalpia e entropia diferenciais de adsorção foram praticamente iguais aos obtidos para o pinhão cru. O processo de adsorção da farinha é um processo controlado pela entalpia e não espontâneo com um valor de ΔG muito semelhante ao de dessorção do pinhão cru.

f) Nas curvas de secagem do pinhão cru, descascado e cortado em rodela pode ser observado que os valores de atividade de água diminuem mais rapidamente para temperaturas de 70 e 85° C do que para 55°C. Os resultados obtidos para o pinhão cozido são similares, porém a influência da temperatura nas curvas de secagem parece ser menor para o pinhão cozido (na faixa estudada). Os valores de difusividade foram menores para o pinhão cozido indicando que a gelatinização do amido pode afetar a estrutura celular e aumentar a resistência interna aos movimentos da água na matriz. No entanto a energia de ativação para o pinhão cozido foi menor da obtida para o pinhão cru.

g) Foram avaliados parâmetros de processo para a produção de farinha de pinhão. A temperatura de secagem influenciou na cor das farinhas produzidas com pinhão cru. As farinhas produzidas com pinhão cru apresentaram cor mais branca ($L_{\text{média}}=89,0$; $a_{\text{média}}=2,1$; $b_{\text{média}}=12,3$), mas sem sabor e aroma característicos de pinhão. As farinhas produzidas com pinhão cozido apresentaram cor mais escura ($L_{\text{média}}=75,8$; $a_{\text{média}}=6,9$; $b_{\text{média}}=15,4$) e flavor característico de pinhão, podendo ser utilizada para a produção de produtos regionais. Foi possível agrupar as farinhas obtidas através de análise por componentes principais. Foi desenvolvida uma mistura em pó para o preparo de suflê de pinhão utilizando a farinha de pinhão cozido, unindo praticidade e inovação.

i) Foi estudada a extração de compostos fenólicos da casca de pinhão utilizando extração por solventes. Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para maximizar a extração utilizando como variáveis o volume de solvente, a concentração de etanol e a temperatura de extração; sendo que as três variáveis apresentaram efeito significativo. A máxima concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante no extrato foi obtida utilizando volumes menores e concentração de etanol entre 50 e 70% aproximadamente. No entanto, utilizando volumes menores obtém-se uma menor extração total de compostos fenólicos por grama de casca. Foram obtidos modelos quadráticos significativos

para as três respostas estudadas (concentração de CF, atividade antioxidante no extrato e CF totais extraídos por grama de casca).

13 CAPÍTULO XIII – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A consolidação da cadeia produtiva do pinhão é importante para o desenvolvimento regional e uma alternativa para a preservação da Araucária, sendo necessárias pesquisas sobre o desenvolvimento de técnicas de conservação e industrialização. Este trabalho teve o objetivo de colaborar neste sentido, aumentando os conhecimentos sobre condições de armazenamento e processamento do pinhão. Apresentou-se um exemplo de desenvolvimento de um novo produto obtido a partir da semente unindo praticidade, inovação e apelo regional.

O desenvolvimento de produtos a partir da farinha de pinhão pode gerar uma maior opção para pessoas com a doença celíaca que não podem consumir produtos a base de trigo e constitui um importante nicho de mercado a ser considerado.

Como também foi demonstrado neste trabalho, o pinhão é uma rica fonte de amido, sendo que este poderia ser estudado como uma nova fonte de amido, com propriedades peculiares, como avaliado por alguns autores recentemente. Seria de interesse avaliar possíveis modificações deste amido com fins tecnológicos nas indústrias de alimentos e farmacêuticas.

Para aprimorar os conhecimentos sobre o pinhão sugere-se estudar as enzimas polifenoloxidasas e peroxidases presentes e que podem afetar a qualidade do produto processado.

Foi relatada também a utilização da casca como uma nova fonte de compostos antioxidantes e avaliadas as melhores condições de extração. No entanto, são necessárias mais pesquisas para identificar os compostos fenólicos presentes na casca do pinhão e testar a sua capacidade antioxidante em sistemas biológicos. Estes compostos poderiam também ser avaliados quanto a sua utilização na indústria de alimentos como possíveis substitutos de antioxidantes utilizados atualmente, como por exemplo, o BHA e BHT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUERRE, R.J.; SUEAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, 51 (6), 1547-1549.
- AJIBOLA, O.O.; AVIARA, N.A.; AJETUMOBI, O.E. (2003). Sorption equilibrium and thermodynamic properties of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*, 58, 317-324.
- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. (2004 a). Water sorption isotherms of starch powders Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62. 135-142.
- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. (2004 b). Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61. 297-307.
- AOAC (1990). Official Methods of Analysis, 15th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Arlington, Virginia, USA.
- APOSTOLOPOULOS, D. & GILBERT, S. (1990). Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.
- AROGBA, S.S. (2001). Effect of temperature on the moisture sorption isotherm of a biscuit containing processed mango (*Mangifera indica*) kernel flour. *Journal of Food Engineering*, 48. 121-125.
- ARSLAN, N.; TOGRUL, H. (2006). The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. *Journal of Stored Products Research*, 42. 112-135.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official Methods of the Analytical Chemists*. Arlington: AOAC, 1995.
- AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering*, 55. 107-113.
- AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; DAIRO, U.O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering*, 83. 423-431.
- AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; ONI, S.A. (2004). Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. *Biosystems Engineering*, 87. 179-190

AYRANCI, E.; DUMAN, O. (2005). Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. *Journal of Food Engineering*, 70, 83-91.

AZOUBEL, P.M.; MURR, F.E.X. (2004). Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61, 291-295.

AZUARA, E.; BERISTAIN, C.I.; GUTIERREZ, G.F. (1998). A method for continuous kinetic evaluation of osmotic dehydration. *Lebensm. Wiss. U. Technology*, 31, 317-321.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99(1), 191-203.

BARAT, J.M.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2001). Modeling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. *Journal of Food Engineering*, 49, 77-85.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., & VEGA-MERCADO, H. *Dehydration of Foods*, Chapman & Hall, 1996. 330p.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. *Fundamentos de tecnologia de alimentos*. São Paulo: Atheneu, 1998. 317p.

BELITZ, H.D. *Food Chemistry*, 3ed, Berlin: Springer, 2004. 1070p.

BELLO-PEREZ, L.A., GARCÍA-SUÁREZ, F.J., MÉNDEZ-MONTEALVO, G., NASCIMENTO, J.R.O., LAJOLO, F.M., & CORDENUSI, 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.

BENADO, A.L. & RIZVI, S.S.H. (1985). Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science*, 50, 101-105.

BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H.S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapour adsorption. *Journal of Food Engineering*, 30, 405-415.

BOCHI, V.C., LOBATO, L.P., STAHL, J.A., EMANUELLI, T., COSTABEBER, I., KUBOTA, E. Avaliação da capacidade de ligação à água e cor do gel do amido de pinhão modificado por fosfatação. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, SBCTA, Porto Alegre, 2002. 2582-2585.

BOX, G.E.P., & WILSON, K.B. (1951). On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society*, 13, 1-45.

BRANDELLI, A., LOPES, C.H.G. (2005). Polyphenoloxidase activity, browning potential and phenolic content of peaches during postharvest ripening. *Journal of Food Biochemistry*, v. 29, 624-637.

BRASIL, J.L.; EVA, R.R.; MILCHAREK, C.D.; MARTINS, L.C.; PAVAN, F.A.; DOS SANTOS, A.A.J.; DIAS, S.L.P.; DUPONT, J.; NOREÑA, C.P.Z.; LIMA, E.C. (2006). Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 33, 143-153.

BRDE. Cultivo da Araucária angustifólia: Análise de viabilidade econômica-financeira. Florianópolis: BRDE, 2005. 53p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multi-molecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-320.

CACACE, J.E., & MAZZA, G. (2003). Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. *Journal of Food Engineering*, 59, 379-389.

CARVALHO, H.H.; JONG, E.V. BELLÓ, R.M.; SOUZA, R.B.; TERRA, M.F.(2002). *Alimentos: Métodos Físicos e Químicos de Análise*. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS.

CASSINI, A.S., MARCZAK, L.D.F., & NOREÑA, C.P.Z. (2006). Water adsorption isotherms of texturized soy protein. *Journal of Food Engineering*, 77, 194-199.

CASTILLO, M.D.; MARTÍNEZ, E. J.; GONZÁLEZ, H.H.L.; PACIN, A.M.; RESNIK, S.L. (2003) Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties *Journal of Food Engineering*, 60, 343–348.

CEPEDA, E.; LATIERRO, R.O.; SAN JOSÉ, M.J.; OLAZAR, M. (1999). Water sorption isotherms of roasted coffee and coffee roasted with sugar. *International Journal of Food Science and Technology*, 34, 287-290.

CHEN, C. S. (1971). Equilibrium moisture curves for biological materials. *Transaction of the ASEA*, 14, 924-926.

CHUNG, D.S. & PFOST, H.B. (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 10, 549-551.

CHUTINTRASRI, B., NOOMHORM, A. (2006). Thermal inactivation of polyphenoloxidase in peneapple puree. *LWT*, 39, 492-495.

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). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 900-907.

- CORDENUNSI, B.R.; MENEZES, E.W.; GENOVESE, M.I.; DOLLI, C.; SOUZA, A.G. LAJOLO, F.M. (2004). Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3412-3416.
- CORZO, O.; BRACHO, N. (2004). Shrinkage of osmotically dehydrated sardine sheets at changing moisture contents. *Journal of Food Engineering*, 64, 333-339.
- CRANK, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford, UK: Clarendon Press.
- DAS, M.; DAS, S.K. (2002). Analysis of moisture sorption characteristics of fish protein myosin. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 223-227.
- DE JONG, G.I.W.; VAN DEN BERG, C.; KOKELAAR, A.J. (1996). Water vapour sorption behaviour of original and defatted wheat gluten. *International Journal of Food Science and Technology*, 31, 519-526.
- DINCER, B., COLAK, A., AYDIN, N., KADIOGLU, A., GUNER, S. (2002). Characterization of polyphenoloxidase from medlar fruits (*Mespilus germanica L.*, Rosaceae). *Food Chemistry*, 77, 1-7.
- DJERIDANE, M.; YOUSFI, B.; NADJEMI, B.; BOUTASSOUNA, D.; STOCKER, P.; VIDAL, N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97, 654-660.
- DOYMAZ, I. (2004). Convective air drying characteristics of thin layer carrots. *Journal of Food Engineering*, 61, 359-364.
- DOYMAZ, I., & PALA, M. (2003). The thin-layer drying characteristics of corn. *Journal of Food Engineering*, 60, 125-130.
- DUANGMAL, K., APENTEN, R.K.O. (1999). A comparative study of polyphenoloxidases form taro (*Colocasia esculenta*) and potato (*Solanum tuberosum* var. Romano). *Food Chemistry*, 64, 351-359.
- ERAT, M., SAKIROGLU, H., KUFREVIOGLU, O.I. (2006). Purification and characterization of polyphenol oxidase form *Ferula* sp. *Food Chemistry*, 95, 503-508.
- ERBAS, M.; ERTUGAY, M.F.; CERTEL, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, 69, 191-198.
- FASINA, O.O. (2006). Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, 75, 149-155.
- FELLOWS, J.P. *Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática*. 2^a ed., Porto Alegre: Artmed, 2006.
- FENNEMA, O. *Química de los Alimentos*. 2^a Ed. Editorial Acribia. Espanha, 2000. 1258p.

GAO, L., MAZZA, G. (1996). Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls. *Journal of Food Science*, 61, 600-603.

FERRO-FONTAN, C., CHIRIFE, J., SANCHO, E. & IGLESIS, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.

GOLI, A.H., BARZEGAR, M., SAHARI, M.A. (2005). Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachi (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92, 521-525.

GUINÉ, R.P.F., & FERNANDES, R.M.C. (2006). Analysis of the drying kinetics of chestnuts. *Journal of Food Engineering*, 76, 460-467.

HELDMAN, D.R., & HARTEL, R.W. *Principles of Food Processing*. Chapman & Hall, 2000. 218p.

HELSEY, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, 16, 931-937.

HENDERSON, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29-32.

HEBRARD, A., OULAHNA, D., GALET, L., CUQ, B., ABECASSIS, J., & FAGES, J. (2003). Hydration properties of durum wheat semolina: Influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, 130, 211-218.

HEYROVSKY, J. (1970). Determination of isokinetic temperature. *Nature*, 227. 66-67.

HOSSAIN, M.D.; NBALA, B.K.; HOSSAIN, M.A.; MONDOL, M.R.A. (2001). Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 48. 103-107.

IBANOGLU, S.; MASKANK, M. (2002). Effect of cooking on the drying behaviour of tarhana dough, a wheat flour-yoghurt mixture. *Journal of Food Engineering*, 54. 119-123.

IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *Journal of Food Technology*, 11, 109-116.

IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. (1978). An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 11, 12-15.

JAY, J. *Microbiologia de Alimentos*. Porto Alegre: Artmed, 2005.

JOHNSON, P.N.T.; BRENNAN, J.G. (2000). Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (*Musa*, AAB). *Journal of Food Engineering*, 44. 79-84.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. (2004). *Lebensn. Wiss. U. Technol.*, 37, 429-438.

KIRANOUDIS, C.T., MAROULIS, Z.B., & MARINOS-KOURIS, D. (1992). Drying kinetics of onions and green peppers. *Drying Technology*, 10 (4), 995-1011.

KOWALSKA, H.; LENART, A. (2001). Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. *Journal of Food Engineering*, 49, 137-140.

KRAMER, G.V.; JONG, E.V.; NOREÑA, C.P.Z. Estudo das operações preliminares ao processamento e armazenamento do pinhão. In: XVI Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, 2004.

Perez-Bello, L.A., García-Suárez, F.J., Méndez-Montealvo, G., Nascimento, J.R.O., 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.

KROKIDA, M.K.; OREOPOULOU, V.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. (2001). Effect of osmotic dehydration pretreatment on quality of French fries. *Journal of Food Engineering*, 49, 339-345.

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GREIGER, R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physics Chemistry*, 80, 2335-2342.

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GREIGER, R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the van'tHoff and Arrhenius data. *Journal of Physics Chemistry*, 80, 2335-2342.

LABUZA, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 263-272.

LABUZA, T.P. (1980). Enthalpy-entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, 34, 67-77.

LEERATANARAK, N.; SAKAMON, D., & CHIEWCHAN, N. (2006). Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, 77, 635-643.

LEFFLER, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.

LEFFLER, J.E. & GRUNWALD, E. (1963). Rates and equilibria of organic reactions. New York: Wiley.

LEHNINGER, A.L. Princípios de Bioquímica. 2ª Ed: Sarvier, SP, 1995. 839p.

LEITE, D.M.C. ; JONG, E. V. ; NOREÑA, C. P. ; BRANDELLI, A. (2008). Nutritional evaluation of *Araucaria angustifolia* seed flour as a protein complement for growing rats. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 1166-1171.

LI, C et al. Optimizing of a cultural medium for bacteriocin production by *Lactococcus lactis* using response surface methodology. *Journal of Biotechnology*, Amsterdam, v. 93, p.27-34, 2002.

LIMA, E.C., ROYER, B., VAGHETTI, J.C.P., BRASIL, J.L., SIMON, N.M., DOS SANTOS, A.A.JR., PAVAN, F.A., DIAS, S.L.P., BENVENUTTI, E.V., & DA SILVA, E.A. (2007). Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 211-220.

LIYANA-PATHIRANA, C., & SHAHIDI, F. (2005). Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. *Food Chemistry*, 93, 47-56.

LOBATO, L.P., STAHL, F.A., BOCHI, V.C., KUBOTA, E., MONTAGNER, S.T., KRIESE, P.R., COSTABEBER, I., EMANUELLI, T. Composição centesimal do amido de pinhão: nativo e modificado por fosfatação. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, SBCTA, Porto Alegre, 2002. 2586-2590.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 18(2), 111-117.

LOPEZ, A., IGUAZ, A., ESNOZ, A., & VIRSEDA, P. (2000). Thin layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market. *Drying Technology*, 18, 995-1006.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28, 109-119.

MAROUSIS, S.N., KARATHANOS, V.T., SARAVACOS, G.D. (1989). Effect of sugars on the water diffusivity in hydrated granular starches. *Journal of Food Science*, 54, 1496-1552.

MAROUZÉ, C.; GIROUX, F.; COLLIGNAN, A.; RIVIER, M. (2001). Equipment design for osmotic treatments. *Journal of Food Engineering*, 49, 207-221.

MARTINEZ, M.V., WHITAKER, J.R. (1995). The biochemistry and control of enzymatic browning. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 195-200.

MATÉ, J.I., QUARTAERT, C., MEERDINK, G., & VAN'T RIED, K. (1998). Effect of blanching on structural quality of dried potato slices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 676-681.

MAURO, M.A.; MENEGALLI, F.C. (2003). Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients in potato tissue during osmotic concentration. *Journal of Food Engineering*, 57, 367-374.

MCLAUGHLIN, C.P., & MAGEE, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering* **1998**, 35, 267-280.

MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, P.J.A.; HUBINGER, M.D. (2002). Osmotic dehydration of tilapia fillets in limited volume of ternary solutions. *Chemical Engineering Journal*, 86. 199-205.

MINOLTA, *Precise color communication – color control from perception to instrumentation*. Japão: Minolta Co., Ltd., 1998, 59p

MORALES-BLANCA, E.F.; CHANDIA, V.E.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. (2002). Termal inactivation kinetics of peroxidase and lipoxygenase from brócoli, green asparagus and carrots. *Journal of Food Science*, 67(1), 146-154.

MOREIRA, R.; SERENO, A.M. (2003). Evaluation of mass transfer coefficients and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple using sucrose solutions in static and non-static conditions. *Journal of Food Engineering*, 57. 25-31.

MOYANO, P.C.; ZÚÑIGA. (2004). Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*, 63. 57-62.

MULET, A., BLASCO, M., GARCÍA-REVERTER, J., GARCÍA-PÉREZ, J.V. (2005). Drying kinetics of *Curcuma longa* Rhizomes. *Journal of Food Science*, 70, 318-323.

MYERS, R.H., & MONTGOMERY, R.C. *Response Surface Methodology: Process and product optimization using designed experiments*. Wiley, New York, 2002.

NEPOTE, V.; GROSSO, N.R.; GUZMÁN, C.A. (2005). Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, p.33-38.

OH, S. et al. Optimizing conditions for the growth of *Lactobacillus casei* YIT9018 in tryptone-glucose medium by using response surface methodology. *Applied and Environmental Microbiology*, Washington, v.61, p.3809-3814, 1995.

OLIVAS, R., MOLINA, F.J., PÉREZ, A., & ORTEGA, E. (1999). Development of mathematical model for drying of jalapeño peppers in batch process. *Conference in meeting of American Institute of Chemical Engineers*, New York, USA.

ORDOÑEZ, J.A., CAMBERO, M.I.R., FERNÁNDEZ, L.A., GARCÍA SANZ, M.L., GARCÍA DE FERNANDO, G.D., HOZ PERALES, L., SELGAS CORTECER, M.D. *Tecnología de Alimentos*, volume 1: Componentes dos Alimentos e Processos. Porto Alegre: Artmed, 2005.

OZEN, A., COLAK, A., DINCER, B., GUNER, S. (2004). A diphenolase from persimmon fruits (*Diospyros kaki* L., Ebenaceae). *Food Chemistry*, 85, 431-437.

PALOU, E., LÓPEZ-MALO, A., & ARGAIZ, A. (1997). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms of some cookies and corn snacks. *Journal of Food Engineering*, 31, 85-93.

- PARK, K.J.; VOHNIKOVA, Z. & BROD, F.P.R. (2002). Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves. *Journal of Food Engineering*, 51, 193-199.
- PEARSON, D. (1975). *Laboratory techniques in food analysis*, London, UK: Butterworth & Co. Ltd.
- PELEG, M. (1993). Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Processing Engineering*, 16(1), 21-37.
- PINELO, M., DEL FABBRO, P., MARZOCCO, L., NUNEZ, M.J., VICOLI, M.C. (2005). Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. *Food Chemistry*, 92, 109-117.
- PROJETO PINHÃO. Disponível em: <http://www.ecoplan.org.br/port/projetos/pinhao02.html>. Acesso em: 15/03/2008.
- RAPEANU, G., VAN LOEY, A., SMOUT, C., HENDRICKX, M. Biochemical characterization and process stability of polyphenoloxidase extracted from Victoria grape (*Vitis vinifera* spp. *Sativa*). *Food Chemistry*, 94, 253-261.
- KAVRAYAN, D., AYDEMIR, T. (2001). Partial purification and characterization of polyphenoloxidase from peppermint (*Mentha piperita*). *Food Chemistry*, 74, 147-154.
- RAO, V.G.; PFOST, H.B. (1978). *Physical properties related to drying 20 grains*. ASAE paper no. 78. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers. 3539.
- RASTOGI, N.K.; RAGHAVARAO, K.S.M.S.; NIRANJAN, K.; KNORR, D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Food Science and Technology*, 13, 48-59.
- RASTOGI, N.K.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. (2004). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 37, 43-47.
- REITZ, R.; KLEIN, R.M.; REIS, A. (1978). Projeto Madeira de Santa Catarina, Separata 28 de Sellowia-Herbário Barbosa Rodrigues, Itajaí.
- RIBEIRO, P.A.M. (2000). Os mais antigos caçadores-coletores do sul do Brasil. In: Tenório, M.C. (Org.). *Pré-história da Terra Brasilis*. Editora UFRGS. 380p.
- RICE-EVANS, C.A., MILLER, N.J., PAGANGA, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, 152-159.

- RODRIGUES, A.C.C.; CUNHA, R.L.; HUBINGER, M.D. (2003). Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. *Journal of Food Engineering*, 59, 129-135.
- ROSA, M.D.; GIROUX, F. (2001). Osmotic treatments (OT) and problems related to the solution management. *Journal of Food Engineering*, 49, 223-236.
- ROWLAND, I. (1999). Optimal nutrition: fibre and phytochemicals. *Proceedings of the Nutrition Society*, 58, 415-420.
- SABLANI, S.S.; ARMAN, M.S. (2003). Effect of syrup concentration, temperature and sample geometry on equilibrium distribution coefficients during osmotic dehydration of mango. *Food Research International*, 36, 65-71.
- SANDOVAL, A.J. & BARREIRO, J.A. (2002). Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans. *Journal of Food Engineering*, 51, 119-123.
- SANTOS, A.J. dos; CORSO, N. M.; MARTINS, G.; BITTENCOURT, E. (2002). Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no Estado do Paraná, *Floresta*, 32 (2). p.163-169.
- SARAVACOS, G. D.; TSIOURVAS, D.A.; TSAMI, E. (1986). Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of food Science*, 51, 381-383.
- SCHMITZ, P.I. (2000). O Guarani: História e Pré-História. In: Tenório, M.C. (Org.). *Pré-história da Terra Brasilis*. Editora UFRGS. 380p.
- SHIVHARE, U.S.; ARORA, S.; AHMED, J.; RAGHAVAN, G.S.V. Moisture adsorption isotherms for mushroom. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 37, 133-137.
- SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos. Livraria Varela, SP. 295p. 1997.
- SILVEIRA, C.F.B. da; RODRIGUES, G.G.; GUERRA, T. (2007). A coleta de pinhão na Floresta Nacional de São Francisco de Paula, RS: Uso potencial sustentável, *Brazilian Journal of Biosciences*, 5, p.93-95.
- SMITH, S.E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646.
- SOYSAL, C., SOYLEMEZ, Z. (2005). Kinetic and inactivation of carrot peroxidase by heat treatment. *Journal of Food Engineering*, 68, 349-356.

SPEISS, W.E.L.; WOLF, W. (1987). Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: *Atividade de água; Theory and Applications to Foods* (Rockland L B; Beuchat L R, eds), pp 215-233. Marcel Dekker Inc., New York.

SPIGNO, G., TRAMELLI, L., & FAVERI, D.M. (2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*, 81, 200-208.

STAHL, J.A., LOBATO, L.P., BOCHI, V.C., KUBOTA, E., COSTABEBER, I., EMANUELLI, T. Modificação química de amido de pinhão com médio e alto grau de fosfatação. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, SBCTA, Porto Alegre, 2002. 2578-2581.

STENEL, J. (2004). Modelling the water sorption isotherms of yoghurt powder spray. *Mathematics and Computers in Simulation*, 65, 157-164.

TEDJO, W.; TAIWO, K.A.; ESHTIAGHI, M.N.; KNORR, D. (2002). Comparison of pretreatment methods on water and solid diffusion kinetics of osmotically dehydrated mangos. *Journal of Food Engineering*, 53. 133-142.

TELIS, V.R.N., GABAS, A.L., MENEGALLI, F.C. & TELIS-ROMERO, J. (2000). Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343, 49-56.

TELIS, V.R.N.; MURARI, R.C.B.D.L.; YAMASHITA, F. (2004). Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. *Journal of Food Engineering*, 61. 253-259.

THAKOR, N.J., SOKHANSANJ, S., SOSULSKI, F.W., & YANNACOPOULOS, S. (1999). Mass and dimensional changes of single canola kernels during drying. *Journal of Food Processing Engineering*, 40, 153-160.

TIMMERMANN, E.O., CHIRIFE, A., & IGLESIAS, H.A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, 48, 19-31.

TOLABA, M.P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M.L. (2004). Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61. 365-371.

TORRINGA, E.; ESVELD, E.; SCHEEWE, I.; VAN DEN BERG, R. BARTELS, P. (2001). Osmotic dehydration as a pré-treatment before combined microwave-hot-air drying of mushrooms. *Journal of Food Engineering*, 49. 184-191.

TSAMI, E. (1991). Differential enthalpy of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 14, 327-335.

- TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARACAVOS, G.D. (1990). Heat of sorption of water in dried foods. *International Journal of Food Science and Tchnology*, 25, 350-359.
- UDDIN, M.B.; AINSWORTH, P.; IBANOGLU, S. (2004). Evaluation of mass exchange during osmotic dehydration of carrots using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 65, 473-477.
- URQUHART, A.R. (1959). Sorption of water by cellulose and starch. In J. Honeymand (Ed.), *Recent advances in the chemistry of cellulose and starch*. London: Heywood & Company.
- UZMAN, D., SAHBAZ, F. (2000). Drying kinetics of hydrated and gelatinized corn starches in te presence of sucrose and sodium chloride. *Journal of Food Science*, 65, 115-122.
- VAN DEN BERG, C. (1985). Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; therory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds), *Properties of water in foods* (119-135).
- VISWANATHAN, R.; JAYAS, D.S.; HULASARE, R.B. (2003). Sorption isotherms of tomato slices and onion shreds. *Biosystems Engineering*, 86, 465-472.
- WELTI-CHANES, J.; VERGARA, B.F. (1997). Actividad de agua. Concepto y aplicación en alimentos con alto contenido de humedad. In J.M. Aguilera (Ed.) *Temas en Tecnología de Alimentos*. México.
- WEEMAES, C.A., LUDI KHUYZE, L.R., VAN DEN BROECK, I., HENDRICKX, M.E., TOBBACK, P.P. (1998). Activity, electrophoretic characteristics and heat inactivation of polyphenoloxidases from apples, avocados, grapes, pears and plums. *Lebensm Wiss u Technol*, 31, 44-49.
- WETTASINGHE, M., & SHAHIDI, F. (1999). Evening primrose meal: A source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1801-1812.
- WOLF, W., SPIESS, W.E.L., & JUNG, G. (1985). Standardization of isotherms measurements (COST-PROJECCT 90 and 90 bis). In D. Stimatos & J.L. Multon (Eds.), *Properties of water in foods in relation to quality and stability* (pp. 661-679). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.
- YILMAZ, Y., TOLEDO, R.T. (2006). Oxygen radical absrobance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenos. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 41-44.
- YOUNG, J.F. (1967) Humidity control in the laboratory using salt solutions – a review. *Journal of Applied Chemistry*, 17, 241-245.

YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. (2005). Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. *Food Chemistry*, 90, 199-206.

ZAINOL, M.K., ABD-HAMID, A., YUSOF, S., MUSE, R. (2003). Antioxidant activity and total phenolic compounds of leaf, root and petiole of four accessions of *Centella asiatica* (L.) urban. *Food Chemistry*, 81, 575-581.

ZANDAVALLI, R.B.; DILLENBURG, L.R.; DE SOUZA, P.V.D. (2004). Growth response of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. *Applied Soil Ecology*, 24, 245-255.