



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

Amanda Albuquerque Gouvêa Ramos

**Aproveitamento integral do pinhão (*Araucaria angustifolia*) na elaboração de muffins
sem glúten**

Florianópolis

2023

Amanda Albuquerque Gouvêa Ramos

**Aproveitamento integral do pinhão (*Araucaria angustifolia*) na elaboração de muffins
sem glúten**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestra em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Profa. Renata Dias de Mello Castanho Amboni, Dra.

Coorientadora: Profa. Cristiane Vieira Helm, Dra.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra

Ramos, Amanda Albuquerque Gouvêa

Aproveitamento integral do pinhão (*Araucaria angustifolia*) na elaboração de muffins sem glúten / Amanda Albuquerque Gouvêa Ramos ; orientadora, Renata Dias de Mello Castanho Amboni, coorientadora, Cristiane Vieira Helm, 2023.

90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. Araucária. 3. Doença celíaca. 4. Panificação. 5. Muffin. I. Amboni, Renata Dias de Mello Castanho. II. Helm, Cristiane Vieira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. IV. Título.

Amanda Albuquerque Gouvêa Ramos

Aproveitamento integral do pinhão (*Araucaria angustifolia*) na elaboração de muffins sem glúten

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 26 de junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Ana Carolina Moura de Sena Aquino, Dra.
Instituição: Instituto Federal de Santa Catarina

Profa. Edna Regina Amante, Dra.
Instituição: Universidade Federal do Pará

Profa. Carlise Beddin Fritzen Freire, Dra.
Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Ciência dos Alimentos.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Renata Dias de Mello Castanho Amboni, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2023.

*Dedico este trabalho à minha família, meu tudo,
e ao Paysandu Sport Club, meu amor maior.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e ao Universo, por me permitirem chegar até aqui apesar de tudo e também por causa de tudo. O processo foi doloroso e muitas vezes me senti incapaz, mas não desisti e me orgulho disso. No final, sei que valeu a pena.

Aos meus pais, Aline e Armando, pelo apoio descomunal e incessante. Por acreditarem na minha capacidade e serem minha base na vida. Palavras não são suficientes para descrever o meu amor e minha gratidão por ter vocês. Nunca soltaram e sei que nunca soltarão minha mão. Obrigada por serem meu LAR. Amo muito vocês!

À minha vó Arlene, minha estrela. Obrigada por tanta força e tanta dedicação durante todos os anos que estive comigo em vida, e depois dela também. De onde você estiver, sei que está e estará sempre olhando por mim, me protegendo e orgulhosa do meu processo. Eu te amo hoje, amanhã e sempre!

Ao meu doguinho Apolo, por ser minha alma gêmea e elevar a minha serotonina todos os dias com seu buchinho terapêutico. Obrigada por ser meu companheiro de todas as madrugadas de escrita desde a graduação e me fazer tão bem. Eu te amo além!

À minha orientadora, Dr^a. Renata Amboni, por todos os ensinamentos, pelo carinho, pela confiança e pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus amigos da minha terrinha amada, Belém do Pará, que mesmo a quilômetros de distância, sempre estiveram presentes e tornaram esse furacão bem mais calmo. Vocês são cura.

Aos amigos que fiz no Programa, Amanda Ramos (meu duozinho), Victor, Josi e Natália. Dividir essa experiência com vocês foi especial. Obrigada por me acolherem no meio do "desconhecido" e me fazerem sentir querida. Vocês também são cura.

Às minhas companheiras de pesquisa, Gabriela e Josi, por me auxiliarem no andamento deste trabalho e por dividirem comigo essa honra. E à Bruninha, pelo auxílio com as análises e as conversas descontraídas.

À minha coorientadora Dr^a. Cristiane Helm e a Embrapa Florestas (Colombo-PR), pela parceria e fornecimento da matéria prima.

Aos professores do PPGCAL/UFSC, em especial às professoras Dr^a. Carlise Freire, Dr^a. Alícia de Francisco e Dr^a. Edna Amante, por todo o auxílio na construção deste trabalho e pelo conhecimento transmitido.

À banca examinadora, por aceitarem o convite e por todas as contribuições.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos (PPGCAL), pela oportunidade de realização do mestrado, e pela disponibilização do suporte necessário.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por apoiar esta pesquisa (código 001).

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram com essa conquista.
Muito obrigada!

RESUMO

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore nativa da América do Sul, com grande relevância para a região sul do Brasil em aspectos ambientais, econômicos, sociais e culturais. O pinhão, semente da Araucária, é uma excelente fonte de carboidratos, amido resistente, compostos fenólicos e fibras, e não apresenta glúten em sua composição. A casca da semente, frequentemente descartada, apresenta compostos fenólicos com atividade antioxidante e elevado teor de fibras. Com o crescente aumento do número de portadores da doença celíaca, há uma demanda por alimentos sem glúten com aspectos nutricionais otimizados, como os muffins, que tradicionalmente apresentam um alto valor calórico e baixo teor de proteínas e fibras. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi elaborar muffins sem glúten, com substituição parcial de farinha de arroz por farinha de pinhão com casca, bem como avaliar os efeitos dessa substituição nas propriedades físicas, químicas e na capacidade antioxidante do produto. As farinhas e as mesclas (FA: Farinha de arroz; F10: 90% de farinha de arroz e 10% de farinha de pinhão com casca; F20: 80% de farinha de arroz e 20% de farinha de pinhão com casca; FP: Farinha de pinhão com casca) foram caracterizadas através de análises físico-químicas e de cor, compostos fenólicos, atividade antioxidante (ABTS e FRAP), perfil fenólico e propriedades tecnológicas, reológicas e estruturais. Na etapa seguinte, foram elaboradas três formulações de muffin sem glúten: MC: Muffin sem adição de farinha de pinhão com casca (controle; 0%); MP10: Muffin com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); e MP20: Muffin com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA). Os muffins foram caracterizados por meio da composição centesimal, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante (ABTS e FRAP), perfil fenólico, análises físicas e parâmetros de cor. Dentre as farinhas analisadas, a FP apresentou o maior teor de cinzas, fibras, lipídios, compostos fenólicos e maior atividade antioxidante, seguida da mescla F20, devido a maior concentração de farinha de pinhão com casca em sua composição. As análises térmicas e de viscosidade revelaram uma maior viscosidade para FA e para as mesclas em relação a FP, sugerindo que o elevado teor de fibras obtido para a amostra (35,04%) pode ter influenciado na gelatinização do amido e nas propriedades de pasta desta farinha, acarretando em uma menor viscosidade. Em relação aos muffins, a amostra contendo a maior concentração de FP, MP20, apresentou o maior teor de cinzas (1,08%) e fibras (7,04%), caracterizando-a como fonte de fibras, de acordo com a legislação vigente no Brasil, assim como a MP10 (2,67%). Além disso, MP20 também apresentou os maiores valores para compostos fenólicos (50,12 mg EAG/100g) e atividade antioxidante (ABTS: 4,80 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra; FRAP: 1,41 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra). O perfil fenólico revelou a presença de sete compostos nas amostras contendo FP, sendo que a (-)-epicatequina foi o composto majoritário, seguido da (+)-catequina e da quercetina em ambas as amostras. As análises físicas indicaram que a incorporação de FP em 20% melhorou o desenvolvimento da massa durante o batimento, promovendo maior volume específico, altura, elasticidade e maciez ao produto, além de um bom rendimento (93,35%) e uma coloração mais escura. Os resultados obtidos indicam que a farinha de pinhão com casca pode ser uma alternativa promissora para aumentar o teor de fibras e compostos fenólicos, além de melhorar as características funcionais tanto de farinhas incorporadas como de produtos alimentícios, bem como incentivar o uso integral, sustentável e circular do pinhão, auxiliando na preservação da espécie. Além disso, a incorporação da FP nos muffins resultou em um elevado teor de fibras e compostos fenólicos, assim como na obtenção de um miolo macio, fresco e arejado, melhorando a textura do produto. Os muffins apresentaram qualidade nutricional e tecnológica desejáveis, especialmente a amostra MP20, que possui a maior concentração de FP.

Palavras-chave: Araucária, doença celíaca, fibras alimentares, compostos fenólicos, economia circular, produtos de panificação.

ABSTRACT

The *Araucaria angustifolia* is a tree native to South America, with great relevance for the southern region of Brazil in environmental, economic, social, and cultural aspects. The pinhão, the seed of *Araucaria*, is an excellent source of carbohydrates, resistant starch, phenolic compounds, and fibers, and it does not contain gluten. The seed coat, often discarded, presents phenolic compounds with antioxidant activity and a high fiber content. Gluten, in turn, is a protein present in cereals such as wheat, rye, and barley, and celiac disease is an autoimmune condition that affects genetically predisposed people to this protein. With the growing number of people with this disease, there is a demand for gluten-free foods with improved nutritional aspects, such as muffins, which traditionally have a high calorie value and a low protein and fiber content. In this context, the objective of this work was to develop gluten-free muffins, with partial substitution of rice flour by pinhão flour with the seed coat, as well as to evaluate the effects of this substitution on the physical, chemical, and antioxidant properties of the product. The flours and blends (FA: Rice flour; F10: 90% rice flour and 10% pinhão flour with seed coat; F20: 80% rice flour and 20% pinhão flour with seed coat; FP: pinhão flour with seed coat) were characterized through physical-chemical and color analyses, phenolic compounds, antioxidant activity (ABTS and FRAP), phenolic profile, and technological, rheological, and structural properties (DSC, RVA, DRX, MEV, and water and oil retention capacity). In the next step, three muffin formulations were developed: MC: Muffin without the addition of pinhão flour with the seed coat (control; 0%); MP10: Muffin with 10% pinhão flour with seed coat (10 g FP/90 g FA); and MP20: Muffin with 20% pinhão flour with seed coat (20 g FP/80 g FA). The muffins were characterized by centesimal composition, phenolic compounds, antioxidant activity (ABTS and FRAP), phenolic profile, physical analyses, and color parameters. Among the analyzed flours, FP presented the highest content of ash, fibers, lipids, phenolic compounds, and the highest antioxidant activity, followed by the F20 blend, due to the higher concentration of pinhão flour with the seed coat in its composition. Thermal and viscosity analyses revealed higher viscosity for FA and blends than for FP, suggesting that the high fiber content obtained for the sample (35.04%) may have influenced the starch gelatinization and paste properties of this flour, resulting in lower viscosity. The characterization of the muffins revealed that the pattern observed for the flours and blends remained in the products. The sample containing the highest concentration of FP, MP20, had the highest content of ash (1.08%) and fiber (7.04%), configuring it as a source of fiber according to the current legislation in Brazil, as well as MP10 (2.67%). In addition, MP20 also presented the highest values for phenolic compounds (50.12 mg EAG/100g) and antioxidant activity (ABTS: 4.80 $\mu\text{mol TEAC/g}$ sample; FRAP: 1.41 $\mu\text{mol TEAC/g}$ sample). The phenolic profile revealed the presence of seven compounds in the FP containing samples, with (-)-epicatechin being the majority compound, followed by (+)-catechin and quercetin in both samples. The physical analysis indicated that the incorporation of 20% FP improved the development of the dough during the kneading process, promoting greater specific volume, height, elasticity and softness of the product, besides a good yield (93.35%) and a darker color. The results obtained indicate that the flour of pinhão with seed coat can be a promising alternative to increase the content of fibers and phenolic compounds, in addition to improving the functional characteristics of both incorporated flours and food products, as well as stimulating the integral, sustainable and circular use of pinhão, assisting in the preservation of the species. Also, the incorporation of FP in the muffins resulted in a high content of fiber and phenolic compounds, as well as in obtaining a soft, fresh and airy crumb, improving the texture of the product. The muffins presented desirable nutritional and technological quality, especially sample MP20, which has the highest concentration of FP.

Keywords: *Araucaria*, celiac disease, dietary fiber, phenolic compounds, circular economy, bakery products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – <i>Araucaria angustifolia</i>	17
Figura 2 – Semente de pinhão (<i>Araucaria angustifolia</i>) e suas respectivas partes.	18
Figura 3 – Bolos tipo muffin tradicionais de marcas comerciais. Em (A) sabor baunilha e em (B), sabor chocolate.	26
Figura 4 – Espaço de cores CIE L* a* b*, em coordenadas cartesianas.	30
Figura 5 – Curva força-tempo característica, gerada por um texturômetro em análise de perfil de textura (TPA).	34
Figura 6 – Fluxograma adaptado do processo de obtenção da farinha de pinhão com casca. .	38
Figura 7 – Farinha de arroz, farinha de pinhão com casca e mesclas: A) FA (farinha de arroz); B) F10 (10 g FP/90 g FA); C) F20 (20 g FP/80 g FA); D) FP (farinha de pinhão com casca).	39
Figura 8 – Muffins elaborados com mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca	45
Figura 9 – Teor de compostos fenólicos totais (A) e capacidade antioxidante <i>in vitro</i> (B) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.	52
Figura 10 – Perfil viscoamilográfico das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.	58
Figura 11 – Difrátogramas (DRX) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.	59
Figura 12 – Capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de retenção de óleo (CRO) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.	61
Figura 13 – Micrografias das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.	62
Figura 14 – Teor de compostos fenólicos totais (A) e capacidade antioxidante <i>in vitro</i> (B) dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros avaliados em uma análise do perfil de textura (TPA).....	34
Tabela 2 – Proporções dos ingredientes utilizados na formulação dos muffins.....	44
Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e de cor das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.....	48
Tabela 4 – Perfil fenólico das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.....	54
Tabela 5 – Propriedades térmicas das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.....	55
Tabela 6 – Propriedades de pasta das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.....	57
Tabela 7 – Composição centesimal dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.....	64
Tabela 8 – Perfil fenólico dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.....	68
Tabela 9 – Parâmetros físicos dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.....	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 PINHÃO	17
3.1.1 Amido do pinhão	20
3.2 GLÚTEN	23
3.3 DOENÇA CELÍACA	24
3.4 MUFFINS	26
3.4.1 Parâmetros de qualidade dos muffins	28
3.4.1.1 <i>Parâmetros de cor</i>	29
3.4.1.2 <i>Volume específico</i>	30
3.4.1.3 <i>Umidade</i>	32
3.4.1.4 <i>Textura</i>	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 MATERIAL	37
4.2 PREPARO DA FARINHA DE PINHÃO COM CASCA	37
4.3 PREPARO DAS MESCLAS DE FARINHAS	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS	39
4.4.1 Análises físico-químicas e parâmetros de cor	39
4.4.2 Compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil fenólico	40
4.4.2.1 <i>Preparo dos extratos</i>	40
4.4.2.2 <i>Determinação de compostos fenólicos totais</i>	40
4.4.2.3 <i>Determinação da atividade antioxidante in vitro</i>	41
4.4.2.4 <i>Perfil fenólico (LC-ESI-MS/MS)</i>	41
4.4.3 Propriedades tecnológicas, reológicas e estruturais	42
4.4.3.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	42
4.4.3.2 <i>Análise Viscoamilográfica Rápida (RVA)</i>	42
4.4.3.3 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	43
4.4.3.4 <i>Capacidade de Retenção de Água (CRA) e Capacidade de Retenção de Óleo (CRO)</i>	43
4.4.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	44
4.5 ELABORAÇÃO DOS MUFFINS	44

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MUFFINS.....	45
4.6.1 Composição centesimal.....	45
4.6.2 Compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil fenólico	46
4.6.3 Análises físicas	46
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 FARINHAS: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS DE COR	48
5.2 FARINHAS: COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE <i>IN VITRO</i>	51
5.3 FARINHAS: PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	53
5.4 FARINHAS: PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	55
5.4.1 Análise de propriedades térmicas (DSC)	55
5.4.2 Análise de viscosidade (RVA)	57
5.4.3 Difração de raios-x (DRX).....	59
5.4.4 Capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de retenção de óleo (CRO)	60
5.4.5. Microestrutura eletrônica de varredura (MEV).....	62
5.5 MUFFINS: COMPOSIÇÃO CENTESIMAL	64
5.6 MUFFINS: COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE <i>IN VITRO</i>	66
5.7 MUFFINS: PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS	68
5.8 MUFFINS: PROPRIEDADES FÍSICAS	69
6. CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

A *Araucaria angustifolia*, também conhecida como pinheiro-do-Paraná ou pinheiro-brasileiro, é uma árvore nativa da região sul do Brasil que possui uma grande importância ambiental, econômica, social e cultural para a região (ADAN *et al.*, 2016). Desde o período pré-histórico, a semente da Araucária (pinhão), serve como alimento para humanos e animais, sendo a principal fonte de renda de muitas famílias rurais através do seu extrativismo (CORDENUNSI *et al.*, 2004; MAGNANTI *et al.*, 2017). No entanto, devido à exploração intensiva e desordenada da sua madeira ao longo dos anos, a espécie encontra-se ameaçada de extinção, e medidas governamentais para sua proteção e manejo sustentável foram implementadas com o intuito de auxiliar na preservação da espécie (ZECHINI, 2012).

O pinhão possui um alto valor nutricional, sendo fonte de carboidratos, amido resistente, compostos fenólicos, fibras alimentares, micronutrientes, como cobre e magnésio, e não possui glúten em sua composição. Possui um baixo índice glicêmico após cozimento e dentre os carboidratos, o amido é o principal componente (CORDENUNSI *et al.* 2004), configurando-o como potencial fonte energética. A casca do pinhão, considerada um resíduo, consiste em cerca de 20% do peso total da semente e é ainda pouco explorada (DAUDT *et al.*, 2017). Contudo, essa fração apresenta constituintes importantes como compostos fenólicos com atividade antioxidante reconhecida (SILVA *et al.*, 2014; KOEHNLEIN *et al.*, 2012), além de ser fonte de fibras e minerais (SAMPAIO, GARCIA; LIMA, 2019).

A produção de farinha do pinhão é um processo tecnológico que aumenta a estabilidade deste produto e seu uso é indicado para ampliação do consumo tradicional do pinhão no mercado, já que o mesmo consiste em um produto regional e sazonal (entre os meses de junho e agosto) (BARROS *et al.*, 2020). Alguns pesquisadores já utilizaram a farinha da amêndoa de pinhão como matéria prima para a elaboração de produtos alimentícios (BEZERRA *et al.*, 2006; CONTO *et al.*, 2015; JORGE *et al.*, 2018; BARROS *et al.*, 2020), incluindo produtos isentos de glúten (ZORTÉA-GUIDOLIN *et al.*, 2017; IKEDA *et al.*, 2018). Entretanto, não há relatos na literatura que fazem a utilização da farinha de pinhão com casca na elaboração de produtos de panificação isentos de glúten.

O glúten é uma proteína presente naturalmente em cereais como trigo, centeio e cevada, e a doença celíaca consiste em um distúrbio autoimune que afeta indivíduos geneticamente predispostos a este tipo de proteína, na qual a única solução para este diagnóstico consiste em seguir uma dieta regrada de produtos isentos de glúten ao longo da vida (BARADA *et al.*, 2010; HOSSEINI *et al.*, 2018; EL-DRENY; ELHADIDY, 2020). No entanto, a exclusão dessa proteína das formulações pode causar problemas tecnológicos e nutricionais em alguns

produtos de panificação, resultando em alimentos com baixa qualidade nutricional, custos elevados e com aspectos sensoriais limitados, restringindo o mercado para os consumidores celíacos (HOSSEINI *et al.*, 2018; IKEDA *et al.*, 2018).

Com o crescente aumento do número de portadores de doença celíaca em âmbito mundial, há um interesse na produção de alimentos livres de glúten, especialmente os de panificação (EL-DRENY; EL-HADIDY, 2020). Nesse contexto, produtos como o muffin, que tradicionalmente possuem alto valor calórico, baixo teor de proteínas e fibras, alto teor de carboidratos e lipídios (SCIAMMARO; FERRERO; PUPPO, 2018; BELORIO; GÓMEZ, 2020; NASAR-ABBAS; JAYASENA, 2012), e que apresentam ampla aceitabilidade de mercado e uma produção relativamente simples, têm despertado a atenção para a necessidade de novas formulações com aspectos nutricionais melhorados e isentos de glúten (NASAR-ABBAS; JAYASENA, 2012; MATOS; SANZ; ROSSEL, 2014).

Nessa perspectiva, considerando a necessidade de elaborar produtos de panificação mais saudáveis e livres de glúten, a farinha de pinhão com casca surge como uma alternativa promissora para aprimorar as características nutricionais de muffins isentos de glúten. Além disso, a utilização da casca do pinhão para a produção da farinha pode contribuir para a preservação da espécie e promover o uso circular da semente, diminuindo os impactos ambientais do descarte inadequado (DAUDT *et al.*, 2017). Com isso, além de melhorar o valor nutricional do produto, o uso da farinha de pinhão com casca pode agregar valor ao pinhão, tornando-o uma opção sustentável e viável para a indústria alimentícia.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Elaborar muffins sem glúten, com substituição parcial de farinha de arroz por farinha de pinhão com casca, bem como avaliar os efeitos dessa substituição nas propriedades físicas, químicas e no potencial fenólico do produto.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físico-químicas, estruturais e reológicas da farinha de arroz, farinha de pinhão com casca e das mesclas entre elas.
- Determinar o teor de compostos fenólicos totais, o perfil fenólico e a atividade antioxidante da farinha de arroz, farinha de pinhão com casca e das mesclas entre elas.
- Desenvolver muffins sem glúten a partir das mesclas de farinha de pinhão com casca e farinha de arroz;
- Determinar a composição química e as propriedades físicas dos muffins.
- Determinar o teor de compostos fenólicos totais, o perfil fenólico e a atividade antioxidante dos muffins.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PINHÃO

Historicamente as florestas de araucária ocupavam um território de aproximadamente 185 mil km², distribuídas entre os estados do Paraná (40%), Santa Catarina (31%), Rio Grande do Sul (25%) e sul de São Paulo (3%), estendendo-se até as áreas de altitude no sul de Minas Gerais e Rio de Janeiro (1%) (CARVALHO, 1994). No entanto, devido a exploração desordenada da madeira para comercialização ao longo dos anos, a *Araucaria angustifolia* (Figura 1) encontra-se ameaçada de extinção e na Lista Vermelha da União Internacional para Conservação da Natureza (IUCN), apresentando valores de 2 a 4% da área original de suas reservas naturais (ZECHINI, 2012; IKEDA, 2016).

Figura 1 – *Araucaria angustifolia*.



Fonte: EMBRAPA (2017)

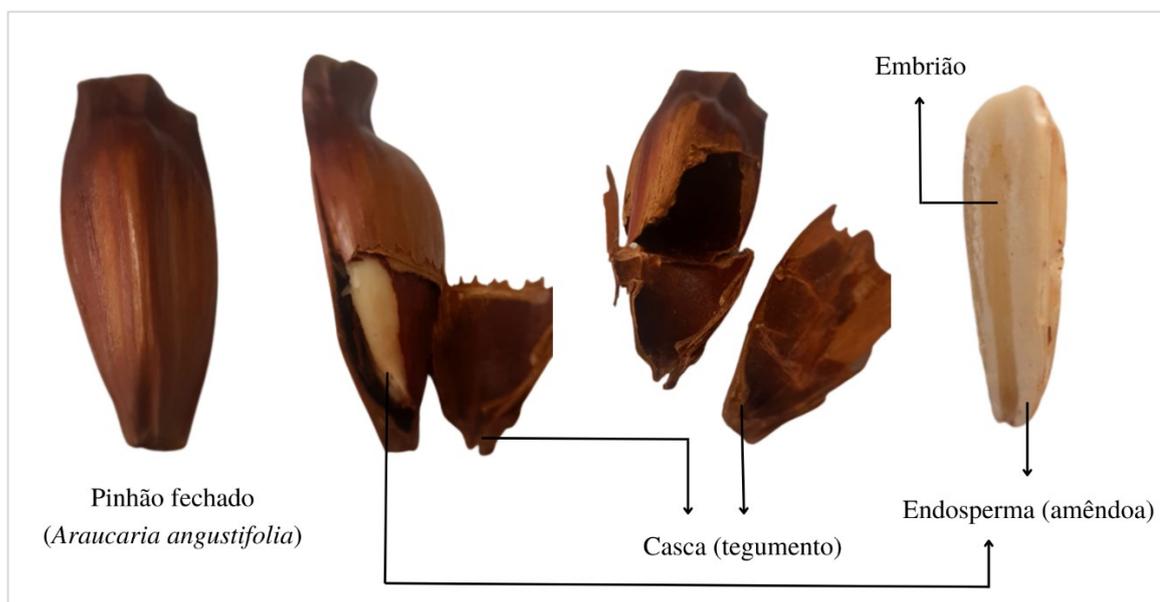
O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia* (Pinheiro Brasileiro ou Pinheiro do Paraná), é um produto sazonal, com ocorrência nos meses de abril a agosto, principalmente na

região Sul do Brasil, nordeste da Argentina e leste do Paraguai, devido ao clima favorável de montanha (BRANCO; RODRIGUES, 2016). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2021 foram produzidas cerca de 12.485 toneladas de pinhão no Brasil, sendo o estado do Paraná o principal produtor com 4.018 toneladas, seguido do estado de Santa Catarina com 3.916 toneladas (IBGE, 2023).

Em Santa Catarina, a Floresta Ombrófila Mista, um dos ecossistemas que compõe a Mata Atlântica, constitui a principal formação florestal de ocorrência da araucária, ocupando a maior área e distribuindo-se por grande parte do Planalto Catarinense (SANTOS; ROSOT; ROSOT, 2010; WENDLING; ZANETTE, 2017). O pinhão faz parte da cultura dessa região desde o período pré-histórico, no qual serviu de alimento para as tribos indígenas, considerado como principal fonte de renda de muitas famílias rurais através do extrativismo da semente por meio de sistemas agroflorestais (SAF) tradicionais (CORDENUNSI *et al.*, 2004; ZECHINI, 2012; MAGNANTI, 2016; MAGNANTI *et al.*, 2017).

As sementes da Araucária (Figura 2) possuem forma cônica ou cônica-cilíndrica e são constituídas por casca ou tegumento, de cor marrom avermelhada, endosperma ou amêndoa, de coloração branca amarelada, e embrião, que se localiza no centro do endosperma e geralmente apresenta a coloração branca (MATTOS, 2011). De forma geral, alcança cerca de 3 a 8 cm de comprimento e pesa aproximadamente 8 g, apresentando ampla variação em suas características biométricas, devido a sua variedade, idade e condições de crescimento (CORDENUNSI *et al.*, 2004; BRASIL, 2009; CAPELLA; PENTEADO; BALBI, 2009).

Figura 2 – Semente de pinhão (*Araucaria angustifolia*) e suas respectivas partes.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

De acordo com Cordenunsi *et al.* (2004), o pinhão possui um alto valor nutricional, sendo fonte de carboidratos, fibras alimentares e micronutrientes, como cobre e magnésio. Possui um baixo índice glicêmico (67%), e dentre os carboidratos, o amido é o principal componente (31–36%) (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006; CONFORTI; LUPANO, 2007; MENEZES *et al.*, 2009), configurando-o como potencial fonte energética. Apresenta baixo teor de açúcares solúveis totais (glicose, frutose e sacarose), lipídios (1,3%) e proteínas (3%) quando comparado a outras fontes de amido (CORDENUNSI *et al.*, 2004; REZENDE, 2016). Young e Pellet (1994) determinaram a composição de aminoácidos das proteínas nas sementes de *A. angustifolia* e constataram que a mesma possui composição semelhante à de cereais utilizados frequentemente na dieta humana, como trigo e milho.

Normalmente o pinhão é consumido cozido ou assado, e a sua industrialização é praticamente inexistente, não tanto pelas dificuldades técnicas em seu processamento, mas principalmente por falta de uma cultura industrial das regiões produtoras, dificultando a sua aplicação em produtos alimentícios de formas variadas (SANTOS *et al.*, 2002). Como o pinhão é uma matéria prima sazonal e exige estocagem sob refrigeração ou congelamento para permanecer viável para alimentação (AQUILA; FERREIRA, 1984; FARRANT; PAMMENTER; BERJAK, 1989; FOWLER; BIANCHETTI; ZANON, 1998), uma alternativa para aumentar seu tempo de consumo pode ser obtida através do seu processamento na forma de farinhas.

A farinha da amêndoa de pinhão contém uma considerável quantidade de amido, em torno de 64%, e possui entre 3 e 5% de proteínas, 2 e 6% de lipídios, 6% de fibra alimentar e 2,5% de cinzas (CAPELLA; PENTEADO; BALBI, 2009; CLADERA-OLIVERA *et al.*, 2011). Peralta *et al.* (2016) consideram a farinha da semente como uma nova opção tecnológica como matéria prima e fonte nutricional para possíveis formulações de produtos alimentícios. Existe um grande interesse no desenvolvimento de novos produtos derivados de pinhão (BARRETO, 2016; JORGE, 2018; CONTO; MACHADO, 2019), que podem consolidar a sua cadeia produtiva e garantir a preservação desta espécie ameaçada de extinção. Por ser isenta de glúten, alguns pesquisadores utilizaram esta farinha em produtos de panificação sem glúten.

Ikeda (2016) elaborou bolos sem glúten a partir de mesclas de farinha de arroz e farinha de amêndoa de pinhão, e constatou que os resultados de parâmetros como viscosidade das farinhas e textura dos produtos finais permitem o emprego de 37,5% a 50% de farinha de pinhão na elaboração de bolos. Já Polet *et al.* (2019) utilizaram o pinhão com a farinha de arroz para a elaboração de pão isento de glúten, e observaram que a formulação elaborada apresentou boa aceitação global e intenção de compra, viabilizando, assim, a utilização do pinhão como matéria

prima para a produção de pães sem glúten como alternativa para pessoas portadoras da doença celíaca.

A casca é o principal subproduto do pinhão, e consiste em cerca de 20% do peso total da semente. É composta por 90% de fibras (COSTA; HELM; TAVARES, 2012) e, por não ser consumida, é considerada um resíduo, sendo normalmente descartada (DAUDT *et al.*, 2016). Outra característica interessante dessa fração é a presença de elevados teores de compostos fenólicos, podendo ser considerada um antioxidante natural importante para a saúde humana (KOEHNLEIN *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2014). Souza *et al.* (2014) avaliaram o perfil de compostos fenólicos da casca de pinhão e detectaram a presença de flavonoides, especialmente quercetina e apigenina, e taninos, principalmente catequina e epicatequina.

Cordenunsi *et al.* (2004) constataram que durante o cozimento, os compostos fenólicos presentes na casca migram para a amêndoa e para a água. Dessa forma, quando comparado à amêndoa crua, o teor destes compostos na amêndoa cozida é cinco vezes maior. Outros estudos (CORDENUNSI *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2014; BRANCO *et al.*, 2015; SANT'ANNA *et al.*, 2016; CUNHA *et al.*, 2018) também evidenciaram o potencial antioxidante da casca de pinhão, possibilitando a utilização desse resíduo na elaboração de produtos alimentícios. Contudo, apesar das suas características proeminentes, estima-se que cerca de 10 toneladas de casca de pinhão sejam descartadas por ano (PERALTA *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a incorporação da casca do pinhão na farinha de endosperma - farinha de pinhão com casca (casca + semente) - pode ser uma alternativa para o aproveitamento deste resíduo, a fim de reduzir os impactos ambientais, possibilitar o aproveitamento integral da matéria prima, diminuir as etapas do processo e agregar valor nutricional ao produto, aumentando o teor de fibras alimentares e compostos fenólicos, bem como diminuindo o seu índice glicêmico (CAPELLA, 2008; DAUDT *et al.*, 2017). Ainda, tendo o seu manejo sem o uso de agrotóxicos e fertilizantes solúveis, a farinha de pinhão com casca não representa perigo quanto ao uso em produtos alimentícios, possibilitando a sua incorporação em produtos de panificação sem glúten com o intuito de melhorar a qualidade nutricional deste alimento em relação às formulações tradicionais, ao mesmo tempo que pode manter a sua qualidade sensorial (POLET, 2014).

3.1.1 Amido do pinhão

De acordo com Farias (2022), há uma grande procura por novas fontes de amido não convencionais, com propriedades tecnológicas satisfatórias que são de grande interesse para a indústria, como resistência a altas e baixas temperaturas, condições de acidez elevada e fortes

tensões mecânicas (Muccillo, 2009). Zavareze e Dias (2011) reiteram que para ser considerado fonte deste carboidrato, é necessário que o vegetal possua fração representativa de amido, apresente facilidade na extração e contenha propriedades de interesse econômico. Nesse contexto, o pinhão, por ser considerado rico em amido e apresentar diversas características promissoras, surge como uma alternativa atraente para a extração de amido, ao mesmo tempo que possibilita a sua utilização na elaboração de novos produtos e agrega valor à essa semente (CORDENUNSI *et al.*, 2004).

Muitos estudos já caracterizaram o amido de pinhão quanto as suas propriedades morfológicas, físico-químicas, reológicas, térmicas e funcionais, comparando-o com amidos de variadas fontes (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006; CONFORTI; LUPANO, 2007; STAHL *et al.*, 2007; BICUDO *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2013; ZORTÉA-GUIDOLIN *et al.*, 2017) e obtiveram resultados significativos indicando um uso vantajoso desse amido em diversos segmentos.

Bello-Pérez *et al.* (2006) concluíram que o isolamento do amido de pinhão é um processo bastante simples, resultando em um produto estável por um período de um ano à temperatura ambiente, sem alterações de cor e sabor. No mesmo estudo, o rendimento obtido neste processo (cerca de 70%) foi o mesmo para sementes frescas quanto para as congeladas. Esse resultado é altamente promissor, pois viabiliza a aplicação do isolamento de amido de pinhão em amostras congeladas de forma eficaz, sendo este um fator relevante perante a sazonalidade da semente, a qual muitas vezes necessita de armazenamento em baixas temperaturas para garantir a sua qualidade, restringindo o seu uso em larga escala. Além disso, o pinhão cru apresenta amido nativo pouco solúvel, limitando sua utilização como ingrediente alimentício, sendo necessário modificações para otimização de suas propriedades (HORNUNG *et al.*, 2018), o que contribui para a sua reduzida aplicação.

O tamanho médio dos grânulos de amido de pinhão constatado por Pinto *et al.* (2015), cerca de 22,9 μm , foi maior que o evidenciado por Conforti e Lupano (2008), cerca de 12,2 μm . Os grânulos de amido de pinhão apresentam um tamanho homogêneo, são redondos ou ligeiramente ovais, com um hilum central e uma distribuição de tamanho estreito. Esse aspecto possibilita, além da aplicação no setor alimentício, que o pó do amido de pinhão seja utilizado em misturas para aplicação na indústria farmacêutica (CONFORTI; LUPANO, 2008; PERALTA *et al.*, 2016).

Os teores de amilose encontrados para o amido de pinhão variaram entre $23,54 \pm 1,74\%$ e $26,3 \pm 0,7\%$ (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006; STAHL *et al.* 2007; MUCCILLO, 2009). Esta fração é o principal componente responsável pela retrogradação do amido, e o menor teor observado para o amido de pinhão quando comparado a outras fontes, como o milho (30%)

(WOSIACK; CEREDA, 1985), lhe confere propriedades físico-químicas e tecnológicas vantajosas, viabilizando seu uso em produtos que necessitam de longos períodos de armazenamento e em que uma textura macia é necessária, como é o caso de alguns produtos de panificação (CEREDA, 2002).

Stahl *et al.* (2007), ao compararem o amido de milho ao amido de pinhão, constataram que o segundo apresenta maior solubilidade, maior potencial de inchamento, sinerese reduzida e perda da claridade da pasta de forma mais lenta durante o armazenamento a temperatura de 5 °C. Em outro estudo comparando os amidos das mesmas fontes, Wosiacki e Cereda (1989) observaram que o amido de pinhão apresenta menor temperatura e entalpia de gelatinização, menor grau de retrogradação, além de maior capacidade de absorção de água, solubilidade e viscosidade em baixas temperaturas, atribuindo a esse alimento uma textura macia e viabilizando a sua estocagem durante períodos mais longos, bem como a sua incorporação no desenvolvimento de novos produtos (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006, STAHL *et al.*, 2007, THYS *et al.*, 2013).

O amido do pinhão encontra-se fracionado entre amido digerível e amido resistente. A segunda fração destaca-se como característica funcional da semente, possuindo um teor considerado elevado (aproximadamente 3,3%), quando comparado aos demais alimentos típicos do Brasil estudados por Menezes *et al.* (2009), como pão branco (2,3%), arroz branco (0,8%), milho (0,9%), lentilhas (1,6%), grão-de-bico (2,3%), dentre outros. O amido resistente (AR) consiste em uma fração alimentar funcional pouco calórica, que não é hidrolisada no intestino delgado durante a digestão enzimática, sofre fermentação total ou parcial no cólon produzindo ácidos graxos benéficos de cadeia curta e estimula a microflora intestinal saudável, e por isso apresenta potencialidade como prebiótico (ENGLYST; KINGMAN; CUMMINGS, 1992).

Conforti e Lupano (2008) e Cordenunsi *et al.* (2004) evidenciaram uma resposta glicêmica baixa para o amido de pinhão. Esta característica está associada à presença de amido resistente e amido de digestão lenta (ADL), que são conhecidos por liberar glicose em uma taxa lenta promovendo uma digestibilidade também em menor velocidade e colaborando para a redução do risco de doenças como diabetes, obesidade, doenças cardiovasculares e câncer de cólon, conferindo propriedade funcional a esses compostos (AO *et al.*, 2007; ZHANG; SOFYAN; HAMAKER, 2008; FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010).

3.2 GLÚTEN

O glúten é formado por cerca de 75 a 85% de proteína, 5 a 10% de lipídios e o restante é constituído principalmente por amido e carboidratos não amiláceos. Consiste essencialmente de um grupo de proteínas chamadas prolaminas, composto por gliadinas solúveis e gluteninas insolúveis. Ambas as frações estão em quantidades aproximadamente iguais e, apesar de possuírem funções diferentes, juntas prestam um papel essencial na determinação da qualidade do cereal e nas propriedades reológicas da massa, concedendo coesão, capacidade de absorção de água, viscosidade e elasticidade (SHEWRY *et al.*, 2002; WIESER, 2007).

O processo de formação do glúten ocorre quando as proteínas são submetidas à hidratação e ação mecânica (PEREIRA, 2002). De acordo com Gallagher, Gormlley e Arendt (2004), dá-se por meio da afinidade entre os grupos polares das proteínas com a água que é incorporada à farinha, fazendo com que, durante o processo mecânico, haja a formação de uma rede uniforme que possui a capacidade de reter os gases gerados no decorrer do processo de fermentação. As ligações que sustentam essa rede de glúten são os grupos -SH, decorrente dos aminoácidos sulfurados das proteínas glutenina e gliadina (IKEDA, 2016).

As propriedades do glúten podem ser melhor evidenciadas durante a mescla da massa, na qual a firmeza da mesma aumenta em razão da otimização das interações proteicas (SHEWRY *et al.*, 2002). As gliadinas hidratadas auxiliam na obtenção de viscosidade e extensibilidade da massa, por possuírem pouca elasticidade e serem menos coesas. Em contrapartida, as gluteninas hidratadas contribuem para a resistência e elasticidade da massa por apresentarem maior elasticidade e serem coesas (WIESER, 2007). Essa interação das proteínas com a água também acarreta na formação de um sistema coloidal composto por amido, lipídios, açúcares, minerais, demais proteínas, entre outros componentes, que auxiliam na formação do caráter viscoelástico da massa (BORGES *et al.*, 2006).

O glúten é encontrado de forma natural em cereais como trigo, centeio e cevada (NAIK; SEIDNER; ADAMS, 2018). É utilizado como aditivo em muitos produtos alimentícios desprovidos de glúten a fim de conferir e otimizar as propriedades de textura e armazenamento, sendo considerado um grande aliado da indústria alimentícia (LAMACCHIA *et al.*, 2014). A sua importância é indiscutível em termos tecnológicos, visto que o glúten contribui tanto para as propriedades reológicas, quanto para as sensoriais e de armazenamento da massa. No entanto, existe um grupo de pessoas que possui um determinado distúrbio autoimune, que consiste na inflamação no intestino delgado em função da ingestão de glúten e de prolaminas relacionadas ao glúten (RUBIO-TAPIA *et al.*, 2012). Esse distúrbio é chamado de doença celíaca (DC) e os

indivíduos portadores necessitam de uma dieta específica isenta de glúten (FASANO; CATASSI, 2012), evidenciando a importância de inserir novos produtos dessa categoria no mercado.

3.3 DOENÇA CELÍACA

A doença celíaca consiste em uma enteropatia crônica autoimune, encadeada pela ingestão de glúten, em indivíduos geneticamente predispostos (GREEN; CELLIER, 2007; KOEHLER; WIESER; KONITZER, 2014). Nas últimas décadas, devido ao avanço tecnológico e a modificação nos métodos de diagnóstico da doença, a DC passou a ser considerada um problema de saúde pública e foi possível verificar a sua verdadeira prevalência na população mundial (LIONETTI; CATASSI, 2011; SINGH *et al.*, 2018).

A DC pode ser encontrada em pessoas de diferentes partes do mundo, principalmente em países os quais apresentam ancestrais caucasianos, e até sendo registrada entre pessoas de países de origem ameríndia, africana e latino-americana (BRAR *et al.*, 2006; PARADA *et al.*, 2011; PARRA-MEDINA *et al.*, 2015). Estima-se que a prevalência da DC seja de 1% no mundo (GUJRAL; FREEMAN; THOMSON, 2012), com cerca de 78 milhões de celíacos em âmbito mundial. Entretanto, não existem dados sobre um levantamento nacional da prevalência da DC no Brasil, e os estudos existentes na literatura são apenas de âmbito regional, abrangendo critérios de diagnóstico variados. Logo, conforme estes estudos, estima-se que no país a prevalência da DC em adultos varia entre 0,24 a 0,84 % (MELO *et al.*, 2006; CROVELLA *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

Os principais componentes do glúten considerados tóxicos para os portadores de DC são as gliadinas (SHAN *et al.*, 2002; GARROTE *et al.*, 2008). Essas proteínas não são digeridas pelas proteases contidas no trato gastrointestinal humano e, conseqüentemente, permanecem localizadas no lúmen intestinal após a ingestão do glúten. Em situações em que o intestino se torna mais permeável, estas atravessam a barreira epitelial e promovem reações inflamatórias desencadeadas pelo sistema imune inato e adaptativo dos indivíduos susceptíveis. Tal processo inflamatório envolve a liberação de mediadores, que resultam na atrofia e no achatamento das vilosidades do intestino delgado, limitando a área disponível para absorção dos nutrientes (KAGNOFF, 2006; GREEN; CELLIER, 2007).

A forma denominada clássica da DC se manifesta nos primeiros anos de vida sendo caracterizada pela síndrome de má absorção dos nutrientes e envolve sintomas como perda de peso, desnutrição, anorexia, vômitos, irritabilidade, distensão abdominal, diarreia, déficit de crescimento, atrofia da musculatura e esteatorreia (RAUEN; BACK; MOREIRA, 2005;

GONÇALVES *et al.*, 2013). Além disso, quando não tratada, pode acarretar problemas mais sérios como anemia, osteoporose, infertilidade, alterações neurológicas e neoplasias (KAGNOFF, 2006). O único tratamento existente consiste na adesão de uma dieta isenta de glúten (DIG) permanentemente (KAGNOFF, 2006; CATASSI; FASANO, 2008; LEBWOHL; LUDVIGSSON; GREEN, 2015).

Idealmente, a DIG fundamenta-se na exclusão total de alimentos que contenham as proteínas responsáveis por desencadear a inflamação no intestino característica da DC (NAIK; SEIDNER; ADAMS, 2018). Quando ocorre a remoção do glúten da dieta, os sintomas relacionados à DC costumam desaparecer, e a velocidade com que se observa uma melhora na condição do paciente varia de indivíduo para indivíduo (PARZANESE *et al.*, 2017). Alguns fatores que podem influenciar na adesão à DIG são: dificuldade em interpretar corretamente a rotulagem nutricional, dificuldade de excluir o glúten ao realizar refeições fora de casa, baixa disponibilidade de produtos isentos de glúten no mercado, o elevado custo e o grau de satisfação associado às características sensoriais (BUTTERWORTH *et al.*, 2004; LEFFLER *et al.*, 2008; HALL; RUBIN; CHARNOCK, 2009).

Dentre os fatores citados anteriormente, a baixa disponibilidade, o baixo grau de satisfação e o elevado custo de produtos alimentícios isentos de glúten foram relatados em diversos estudos e estão entre os principais problemas enfrentados pelos celíacos diariamente (NASCIMENTO, 2014). No Brasil, dos 105 celíacos entrevistados por Araújo e Araújo (2011), 37% diziam estar pouco satisfeitos com a variedade de produtos sem glúten, 57% estavam insatisfeitos com a disponibilidade desses produtos no supermercado e 88% indicaram estar pouco satisfeitos ou insatisfeitos com os preços desses produtos, sendo este o fator com menor satisfação evidenciada entre os celíacos investigados nesse estudo.

Com base em outros estudos realizados no Brasil, Kamioka *et al.* (2013) constataram que a adoção da DIG na cidade de São Paulo pode ser até 44% mais cara do que uma dieta convencional. Já em Maringá, Capelassi *et al.* (2013) verificaram a presença de produtos sem glúten em apenas 6 dos 8 estabelecimentos avaliados, sendo o macarrão, a granola e o biscoito os mais comuns. Por outro lado, a pesquisa de Andreoli *et al.* (2013) investigou a adesão à dieta sem glúten em crianças e adolescentes com doença celíaca e constatou que 41,2% das crianças e 34,5% dos adolescentes não seguiram corretamente o tratamento. A má palatabilidade dos alimentos sem glúten, refeições realizadas fora de casa, a falta de disponibilidade de produtos e casos de doença celíaca assintomática foram as principais causas da falta de adesão à DIG.

Diante do exposto, constata-se que a baixa disponibilidade de produtos isentos de glúten, associada aos elevados preços destes alimentos pode comprometer a adesão à DIG, que consiste no único tratamento da DC, afetando a qualidade de vida dos portadores de doença

celíaca, tanto nos meios econômico, social e psicológico, bem como acarretando em problemas nutricionais e complicações clínicas (LEE *et al.*, 2007; SINGH; WHELAN, 2011; LEE *et al.*, 2012). Assim, há uma crescente tendência no desenvolvimento de novos produtos alimentícios livres de glúten com o intuito de aumentar a possibilidade de escolha desses indivíduos que aderem à DIG, e evitar que a dieta se torne monótona. Dentre esses alimentos, os produtos de panificação sem glúten, como bolos, biscoitos e pães à base de farinha de cereais são os mais consumidos mundialmente (JNAWALI; KUMAR; TANWAR, 2016; XU *et al.*, 2020).

3.4 MUFFINS

O muffin (Figura 3) é considerado um bolo de massa que apresenta uma emulsão complexa de gordura em água composta por uma mistura de ovo, sacarose, água e gordura que constitui a fase contínua e apresenta também uma fase descontínua, caracterizada por bolhas, em que as partículas da farinha de trigo são dispersas (MARTÍNEZ-CERVERA *et al.*, 2012; BELORIO; GÓMEZ, 2020).

Figura 3 – Bolos tipo muffin tradicionais de marcas comerciais. Em (A) sabor baunilha e em (B), sabor chocolate.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os muffins são caracterizados por uma típica estrutura porosa e com alto volume, que confere a estes uma textura esponjosa, sendo necessário a existência de uma massa estável com a locação de pequenas bolhas de ar para a obtenção de sua estrutura final (MARTÍNEZ-CERVERA *et al.*, 2012; ÖZTÜRK; MUTLU, 2019). Este produto possui origem anglo-

americana, com aceitação considerável dentre os consumidores, onde seu consumo característico é feito a partir de porção individual (BARROS *et al.*, 2018).

Os muffins tradicionais, elaborados geralmente à base de farinha de trigo, possuem alto valor calórico, contendo elevado teor de carboidratos e lipídios (SCIAMMARO; FERRERO; PUPPO, 2018; BELORIO; GÓMEZ, 2020). Apresentam também baixo teor de proteínas e fibras, caracterizando-os como carentes em valores nutricionais (NASAR-ABBAS; JAYASENA, 2012). Por conta destas características, a busca por novas formulações de muffins livres de glúten e com melhores aspectos nutricionais cresceu substancialmente, tanto por pessoas portadoras de doença celíaca, quanto por aqueles interessados em obter uma dieta diferenciada (NASAR-ABBAS; JAYASENA, 2012; MATOS; SANZ; ROSSEL, 2014).

O glúten desempenha um papel fundamental em produtos de panificação, atuando diretamente na formação de uma massa coesa, extensível e viscoelástica, que durante o processo de fermentação, é capaz de reter o gás produzido. A retirada dessa proteína das formulações de produtos como o muffin pode ocasionar na diminuição dessas propriedades, bem como produzir massas pegajosas e com baixo volume específico (SCIARINI *et al.*, 2010; ANDRADE, 2018). Outro ponto negativo associado a alguns produtos isentos de glúten se dá pela sua elaboração a partir de matérias-primas não enriquecidas/fortificadas. Este fato acarreta uma dieta inapropriada para indivíduos portadores de doença celíaca, especialmente em relação à ingestão de fibras e micronutrientes, essenciais para a manutenção da saúde (THOMPSON, 2000).

A elaboração de produtos de panificação e confeitaria livres de glúten inclui a utilização de ingredientes e aditivos com o objetivo de assemelhar-se das características físicas e sensoriais das massas tradicionais, obtendo assim uma maior qualidade do produto (MIÑARRO *et al.*, 2012; ANDRADE, 2018). De acordo com a pesquisa realizada por Moraes e Silva (2023), os materiais mais utilizados na elaboração de produtos de panificação sem glúten são as farinhas de arroz, ervilha, amaranto e soja, em função da complementação do valor nutricional e de aminoácidos essenciais, bem como características tecnológicas e sensoriais favoráveis. Ainda, outros materiais já foram utilizados na elaboração desses produtos, como o amido de milho, farinha de alfarroba, grão-de-bico (MIÑARRO *et al.*, 2012), amêndoa de coco (HOPKIN; BROADBENT; AHLBORN, 2022), quinoa (ALIZADEH-BAHAABADI *et al.*, 2022) e chia (BORGES *et al.*, 2021), indicando inovações e tendências em produtos de panificação sem glúten.

A farinha de arroz consiste em um ingrediente considerado versátil, pois apresenta um sabor suave, propriedades hipoalergênicas, baixos níveis de sódio e carboidratos de fácil digestão em sua composição. Devido a essas características, é uma das farinhas mais apontadas para elaboração de produtos de panificação livres de glúten, como os muffins, especialmente

para pessoas celíacas (SIVARAMAKRISHNAN; SENGE; CHATTOPADHYAY, 2004; SANTOS; CALIARI; SOARES JUNIOR, 2016; ROMAN; BELORIO; GOMEZ, 2019). Apesar das características tecnológicas promissoras, é válido ressaltar que a farinha de arroz possui um valor nutricional relativamente baixo. Diante dessa perspectiva, diversas formulações e inovações tecnológicas surgiram na elaboração de muffins sem glúten, com o foco em criar produtos que, além de serem seguros para o consumo dos celíacos, também ofereçam benefícios nutricionais para uma dieta equilibrada e saudável.

Ho *et al.* (2019) elaboraram muffins com substituição parcial de farinha de arroz por farinha de abóbora, obtendo resultados nutricionais e de aceitação sensorial promissores. Paz *et al.* (2020) produziram muffins com farinha de arroz enriquecida com proteína, os quais apresentaram boa intenção de compra e valores proteicos mais altos que os muffins comerciais tradicionais. Kaur, Singh e Singh (2017) utilizaram farinha de banana verde na produção dos muffins e observaram que a utilização deste tipo de matéria prima apresentou melhora na qualidade do muffin, aumentando seu volume e a sua aceitabilidade em geral. Em outro estudo, Singh, Kaur e Singh (2016) produziram muffins isentos de glúten a partir da utilização de farinha de arroz com a aplicação do concentrado de fibras alimentares de cenoura preta e goma xantana, demonstrando que são ingredientes funcionais viáveis para a produção destes produtos.

Assim, os estudos anteriormente citados evidenciam a viabilidade da elaboração de muffins com substituição parcial ou total de diferentes tipos de farinha, bem como a utilização de aditivos, com o objetivo de melhorar a qualidade nutricional e funcional desse produto, permitindo a obtenção de bolos isentos de glúten com características tecnológicas promissoras. Nesse contexto, a utilização de farinha de pinhão com casca surge como uma alternativa de ingrediente para a elaboração de muffins isentos de glúten (POLET *et al.*, 2019; HELM *et al.*, 2020). No entanto, Matos, Sanz e Rossel (2014) ressaltam que estas novas formulações devem se aproximar dos produtos tradicionais em relação aos diferentes aspectos físicos, químicos e sensoriais para atender à exigência dos consumidores. Portanto, a padronização das etapas de processamento dos muffins permite um controle adequado no processo de elaboração, de modo a evitar desperdícios de matéria prima e tornar a linha de produção mais eficaz (CONTINI, 2020).

3.4.1 Parâmetros de qualidade dos muffins

De acordo com Andrade (2018), diversas propriedades podem ser analisadas para avaliar a qualidade de bolos, desde medidas físicas, químicas, sensoriais e instrumentais, tanto

na massa crua como no produto final. Tradicionalmente, os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade desses produtos são volume elevado, uniformidade na estrutura do miolo e leveza. Gómez *et al.* (2007) afirmam que esses atributos dependem de formulações balanceadas, aeração (bolhas de ar adquiridas durante a mistura mecânica) e estabilidade das massas, assim como do estágio inicial da temperatura do cozimento dos bolos.

Nesse contexto, para realizar a avaliação desses parâmetros, pode-se fazer o uso de metodologias já estabelecidas com intuito de avaliar cor, volume, umidade, textura esperada para os muffins de pinhão sem glúten.

3.4.1.1 Parâmetros de cor

A cor pode ser definida como a característica dos corpos em absorver e refletir luz, e tem como elementos principais o matiz, a luminosidade e a saturação. É o aspecto constituído pelas percepções do órgão visual em radiação eletromagnética visível de comprimento de onda entre ~380-400 a 740-750 nm, determinado sobretudo pela fonte de luz e a superfície refletora (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001). A colorimetria consiste em um conjunto de técnicas que objetiva descrever, quantificar e simular com por meio de modelos matemáticos a percepção da cor pelos seres humanos. Traduz-se em uma tentativa de representar a interação da luz com os materiais captada pelo olho e interpretada pelo cérebro (FERREIRA; SPRICIGO, 2017).

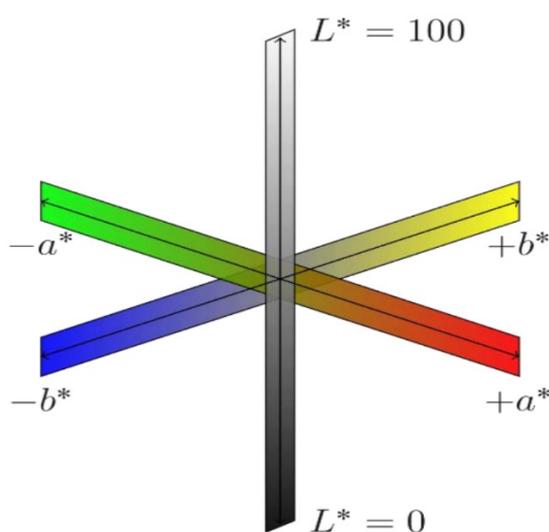
As medições objetivas de cor são preconizadas em razão da sua reprodutibilidade entre pesquisadores, indústria e consumidores. Os equipamentos apropriados para descrever numericamente os componentes da constituição de uma determinada cor em superfícies são denominados espectrofotômetros e colorímetros (GONÇALEZ *et al.*, 2001). O espectrofotômetro de refletância providencia a curva de distribuição de refletância da amostra, em todo comprimento de onda da faixa de medição do equipamento. Em contrapartida, o colorímetro distingue os elementos RGB da luz, funcionando de modo semelhante ao olho humano (LOPES, 2009).

Esses instrumentos de medição concedem coordenadas colorimétricas ($L^*a^*b^*$) universais perante iluminantes e observadores estabelecidos. No sistema CIE (Commission International de l'Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminação) $L^* a^* b^*$ (Figura 4) as gradações de claro e escuro são simbolizadas por L^+ e L^- , respectivamente, o vermelho por $+a$, o verde por $-a$, o amarelo por $+b$ e o azul por $-b$.

A cor é considerada um parâmetro crítico em produtos que passam pelo processo de forneamento, podendo evidenciar falhas no processamento e na formulação de bolos a partir da apresentação de crostas muito claras ou muito escuras (PERALES, 2011). Sciammaro, Ferrero

e Puppo (2018) avaliaram a cor da crosta de muffins adicionados de farinha de alfarroba e observaram maiores valores de L^* para as amostras preparadas apenas com farinhas de milho e arroz. Em contrapartida, as amostras contendo farinha de alfarroba obtiveram os menores valores de L^* , bem como de b^* , concluindo que essa farinha confere uma cor marrom ao produto, possivelmente devido a um grande desenvolvimento de reações de *Maillard* durante o processo de forneamento.

Figura 4 – Espaço de cores CIE L^* a^* b^* , em coordenadas cartesianas.



Fonte: Adaptado de Tormena (2016)

Matos, Sanz e Rosell (2014) observaram que os valores de L^* , a^* e b^* para a cor de miolos de muffins enriquecidos com diferentes proteínas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si. A adição de proteína de ovo branco aumentou o valor de luminosidade (L^*) dos muffins. Por outro lado, o menor valor para este parâmetro foi obtido para o muffin adicionado de proteína de ervilha, em consequência da cor mais escura do isolado desta proteína. Em relação ao croma a^* , todas as amostras apresentaram valores positivos, indicando matriz no eixo vermelho, com exceção da amostra contendo proteína de ovo branco, que apresentou a^* negativo. Ainda, quanto à escala b^* , a amostra com adição de proteína de ervilha, seguida pela amostra contendo proteína de soja, manifestaram valores maiores em relação às demais, devido ao pigmento amarelado original derivado das proteínas adicionadas.

3.4.1.2 Volume específico

O volume específico é determinado como uma quantidade de espaço (volume) que é preciso para acondicionar uma determinada quantidade de matéria (massa), tendo seu valor

comumente expressado em mL.g^{-1} , ou seja, o inverso da massa específica (TORMENA, 2016). Normalmente sua quantificação é realizada em um medidor volumétrico, que contém um recipiente de volume conhecido e sementes de painço ou colza, e a leitura é dada através do deslocamento das sementes para uma proveta graduada e obtida pela razão entre volume e a massa (MOSCATTO; PRUDÊNCIO-FERREIRA; HAULY, 2004).

Em bolos, o volume específico consiste em um parâmetro de qualidade que indica se a ocorreram problemas durante o processo de fermentação do bolo. Se a fermentação foi excessiva, há o surgimento de um volume específico muito grande, mas, se houveram problemas na formação da estrutura do bolo durante esse processo, tem-se como resultado um produto final com baixo volume específico (BUSHUK, 1985).

Durante o processo de batimento cremoso de muffins ocorre a incorporação das bolhas de gás na massa, devido à ação da gordura, fazendo com que o ar seja aprisionado na fase contínua da emulsão em vez de continuar na fase aquosa. Esse ar é primordial para estruturação da massa do bolo e conseqüentemente para seu volume específico final, pois atua como um ponto de partida para criação da estrutura celular, na qual o volume do bolo aumenta em torno de 3,5 vezes durante o assamento (WILDERJANS *et al.*, 2013; RIOS, 2014).

Devido a importância desse parâmetro para qualidade dos muffins, muitos estudos avaliam o volume específico desse produto. Sciammaro, Ferrero e Puppò (2018) obtiveram maiores valores de volume específico para muffins sem glúten produzidos a partir de uma mistura preparada com frações iguais de três farinhas: arroz, milho e alfarroba americana. Por outro lado, a amostra contendo apenas farinha de alfarroba americana apresentou um valor intermediário deste parâmetro, quando comparado aos demais valores encontrados. Lancetti *et al.* (2020) também avaliaram o volume específico de muffins adicionados de farinha de yacon e perceberam que esta adição não afetou significativamente este parâmetro. Da mesma forma, Baker *et al.* (2013) analisaram o volume específico de muffins à base de farinha de arroz com substituições parciais de farinha de quinoa (30% e 50%) e não observaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre a amostra controle e as demais analisadas.

Em outro estudo, Shaabani *et al.* (2018) avaliaram o efeito da adição de transglutaminase microbiana (TGM), isolado de proteína de grão-de-bico (IPG) e de goma xantana (GX) sobre a qualidade de muffins sem glúten à base de farinha de milho. Os resultados indicaram influência significativa ($p \leq 0,05$) de TGM, GX e da interação das variáveis sobre o volume específico das amostras, ao contrário da adição de IPG, que não demonstrou efeito significativo ($p \leq 0,05$) sobre este parâmetro. Além disso, a GX apresentou maior efeito quando comparada a TGM e IPG, melhorando a retenção de gás e conseqüentemente aumentando a viscoelasticidade e o volume específico da massa.

3.4.1.3 Umidade

A quantidade de água presente nos bolos é um parâmetro de grande importância para diversas características, tais como dissociação total de todos os componentes da mistura, viscosidade da massa adequada ao seu pré-processamento, capacidade do forno de remover umidade durante o processo de assamento da massa, bem como para o teor de umidade final do bolo produzido, que está diretamente associado às suas características sensoriais (CAUVAIN; YOUNG, 2008).

A umidade adequada para bolos é adquirida quando o binômio tempo e temperatura de forneamento são apropriados. Um teor de água excessivo aumenta a atividade microbiana, altera a textura da massa, além de produzir um miolo mais coeso e viscoso (BENNION; BAMFORD, 1997; CAUVAIN; YOUNG, 2009). Dentre os métodos utilizados para avaliar a quantidade de água presente nos alimentos, o método de secagem em estufa é o mais utilizado (CECCHI, 2003) e pode facilmente ser aplicado para avaliação de muffins (CONTINI, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020).

Esse método tem como princípio a remoção da água por aquecimento. Consiste em uma metodologia consideravelmente lenta, com duração de 3 a 24 horas em temperatura de 105 °C, de acordo com o alimento. Ademais, é um método de baixo custo e de simples aplicação. Todavia, sua exatidão depende de alguns fatores, tais como temperatura de secagem, tamanho das partículas da amostra, o número e posição das amostras na estufa e a formação de crosta na superfície da amostra, entre outros. Para facilitar a evaporação da água, as partículas dos alimentos devem ser trituradas em espessuras de menor tamanho possível (CECCHI, 2003).

Nesse contexto, é possível encontrar alguns trabalhos na literatura envolvendo a determinação do teor de umidade em muffins com intuito de avaliar a qualidade desses produtos. Brito, Morato e Benedetti (2019) observaram um aumento no teor de umidade de muffins sem glúten à base de farinha de arroz à medida que a concentração de farinha de berinjela foi incorporada aos produtos, evidenciando a capacidade de retenção de água da fibra presente na berinjela.

Em outro estudo, Santos e Boêno (2016) observaram que a adição de resíduo de polpa de graviola na elaboração de muffins sem glúten à base de farinha de arroz influenciou no teor de umidade das amostras, apresentando diferença significativa entre a amostra controle e as demais amostras. Micheletti *et al.* (2018) também analisaram o teor de umidade de muffins adicionados com farinha de casca de jabuticaba e verificaram um aumento desse conteúdo na amostra que continha 9% da farinha, quando comparada com a formulação tradicional.

3.4.1.4 Textura

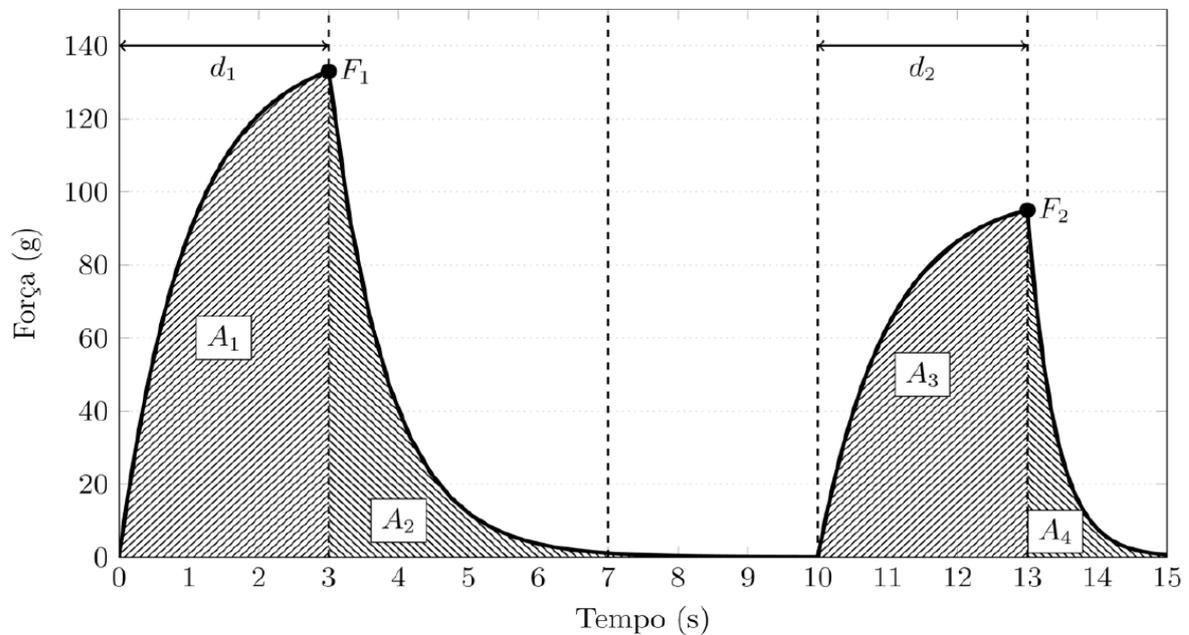
De acordo com Rosenthal (1999), a textura de um alimento pode ser definida como todos os parâmetros mecânicos, geométricos e de superfície, que podem ser identificados através de medidas instrumentais e sensoriais. As propriedades de textura de um alimento são constituídas por características físicas, que provêm dos seus componentes estruturais, identificadas inicialmente pelo tato, associadas com a deformação, dissociação e deslocação do alimento por meio da ação de uma determinada força, que pode ser mensurada de forma objetiva em função da massa, tempo e distância (BOURNE, 2002).

A análise de textura dos alimentos normalmente é realizada pelo método de TPA (*Texture Profile Analysis*). Nessa técnica, as amostras de alimentos são comprimidas pelo menos duas vezes por um texturômetro mecânico, em um curto intervalo de tempo, semelhante ao processo de mastigação, sendo obtidos os parâmetros mecânicos de textura a partir da curva força-tempo. A principal vantagem desse método baseia-se na possibilidade de analisar diversos parâmetros de textura em um único ensaio. Nesse contexto, cabe aos pesquisadores decidir quais parâmetros são aplicáveis às particularidades de sua pesquisa (SZCZESNIAK, 2002; TORMENA, 2016).

A textura resulta da deformação de um alimento quando submetido a uma força, seja através da mordida, corte ou prensagem. A partir dessa alteração que se tem conhecimento dos parâmetros de dureza (firmeza), fraturabilidade, coesividade, elasticidade, gomosidade, mastigabilidade, resiliência, bem como adesividade (TEIXEIRA, 2009). Na Figura 5 está ilustrado graficamente um ensaio TPA utilizando um texturômetro. A partir da análise desta curva de textura é possível obter os parâmetros de textura (TEXTURE TECHNOLOGIES, 2020), que estão descritos na Tabela 1.

A dureza é proporcional à força aplicada para ocasionar uma deformação da amostra e está associada à mordida humana durante o consumo do alimento. Esse parâmetro depende da tipo e quantidade dos ingredientes presentes na formulação, bem como umidade da massa e conservação do produto. Durante os processos de batimento e forneamento de muffins, ocorre a formação de bolhas de ar distribuídas de forma não uniforme, que podem gerar variações no valor de dureza e influenciar em outros parâmetros de textura (ESTELLER; AMARAL; LANNES, 2004). Dessa forma, é desejado que existam numerosas bolhas de ar pequenas e uniformes para obtenção de um bolo com boa textura e volume (HICSASMAZ *et al.*, 2003; JIA *et al.*, 2014).

Figura 5 – Curva força-tempo característica, gerada por um texturômetro em análise de perfil de textura (TPA).



Fonte: Tormena (2016).

Tabela 1 – Parâmetros avaliados em uma análise do perfil de textura (TPA).

Parâmetros	Definição	Valor na curva
Dureza	Força máxima aplicada no primeiro ciclo da compressão da amostra	Valor no ponto F_1
Fraturabilidade	Força necessária para fraturar um produto (apenas quando este sofre fratura)	Valor no ponto F_1
Coesividade	Medida da resistência à segunda compressão, comparada à primeira.	$\frac{A_3+A_4}{A_1+A_2}$, ou aproximadamente $\frac{A_3}{A_1}$
Elasticidade	Capacidade do material em retornar a sua forma original quando submetido a uma deformidade	$\frac{d_2}{d_1}$
Gomosidade	Parâmetro secundário da TPA, definido apenas para produtos semissólidos	(dureza) x (coesividade)
Mastigabilidade	Parâmetro secundário da TPA, definido apenas para produtos sólidos	(gomosidade) x (elasticidade)
Resiliência	Medida do “esforço” do produto para retomar sua altura original	$\frac{A_2}{A_1}$
Adesividade	Força negativa resultada de um trabalho exercido para superar a atração entre o alimento e a sonda	Trabalho negativo, omitido na Figura 5.

Fonte: Adaptado de Tormena (2016).

De acordo com Esteller, Amaral e Lannes (2004), a textura é influenciada diretamente pelo teor de umidade, gordura e açúcar, que se estiverem em quantidade elevada aumentam a maciez do miolo de bolos, diminuindo os valores de dureza desse produto. Os autores ainda destacam que quando o tempo de forneamento é elevado, ocorre a perda de umidade, produzindo bolos com massa firme e com textura mais rígida, necessitando de maior mastigação e salivacão. Nesse contexto, o enrijecimento da massa faz com que seja necessário um aumento no desgaste mecânico e movimentação da boca, logo, os valores de mastigabilidade também serão maiores.

Os muffins normalmente apresentam um alto volume associado a uma estrutura porosa que concede a este produto uma textura esponjosa. Essa estrutura é obtida quando as bolhas de gás carbônico são mantidas na fase contínua, colaborando para o aumento do volume da massa após o forneamento. Por esse motivo, a textura consiste no principal parâmetro de qualidade afetado com a retirada do glúten das formulações de muffins (MARTÍNEZ-CERVERA *et al.*, 2012; SCIAMMARO; FERRERO; PUPPO, 2018).

Kaur e Kaur (2018) avaliaram o efeito da adição de farinha de linhaça em muffins de trigo e verificaram que a incorporação desse composto afetou significativamente a textura do produto, observando uma redução da coesividade e da elasticidade dos muffins em consequência da adição da farinha sem glúten, quando comparado a amostra controle. Gomes (2018) elaborou muffins a partir de misturas preparadas com frações diferentes de três farinhas: trigo (FT), ervilha (FE) e trigo integral (FTI); verificando uma tendência à maior dureza com o aumento da quantidade de FTI e menor interação entre as três farinhas, principalmente ao se aproximar da maior quantidade de farinha de ervilha, devido esta possuir a capacidade de diluir o glúten.

Shevkani *et al.* (2015) investigaram a aplicação de isolados de proteína de feijão-frade branco (FFB) e feijão-frade vermelho (FFV) em muffins sem glúten à base de farinha de arroz. Os muffins preparados apenas a partir da farinha de arroz apresentaram menor dureza e mastigabilidade quando comparados às amostras incorporadas com 12 g/100 g de FFB e FFV. Em relação à coesão e viscosidade, observou-se um aumento para ambas amostras incorporadas com FFB e FFV a partir de 8g/100g em comparação com a amostra controle, indicando que muffins *gluten-free* mais esponjosos e com menor esfarelamento poderiam ser preparados incorporando altas quantidades de proteínas. Em outro estudo, Talens *et al.* (2017) investigaram as diferenças de adição de uma fibra de laranja, obtida por secagem em micro-ondas, e uma fibra cítrica comercial na textura de muffins sem glúten. A análise de TPA demonstrou que houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) para os parâmetros mastigabilidade e dureza de ambos os muffins após um dia de armazenamento, com valores mais elevados para o muffin com fibra

de laranja seca em micro-ondas. Além disso, após seis dias de armazenamento, observou-se um aumento geral da mastigabilidade e dureza para ambos os muffins analisados.

Nesse contexto, uma das maiores dificuldades para a obtenção de produtos sem glúten de alta qualidade consiste em encontrar ingredientes apropriados (SCIAMMARO; FERRERO; PUPPO, 2018). Logo, uma série de formulações e inovações tecnológicas surgem na elaboração de muffins sem glúten com o intuito de aproximar-se das características texturais apresentadas pelas formulações tradicionais, como coesividade, elasticidade, dureza, mastigabilidade, dentre outras, e obter maior qualidade do produto.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para o desenvolvimento da farinha de pinhão com casca foram utilizadas sementes de *Araucaria angustifolia* do Banco Ativo de Germoplasma (BAG) coletadas na safra de 2021, fornecidas pela Embrapa Florestas, localizada no município de Colombo, estado do Paraná.

A farinha de arroz e os demais ingredientes utilizados na elaboração dos muffins foram adquiridos em um supermercado varejista de grande porte localizado no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina.

Os reagentes Folin-Ciocalteu, ácido gálico, radical ABTS [(2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)], TPTZ [2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina], padrão Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico) e etanol, assim como os padrões analíticos (pureza $\geq 95\%$) para ácido 3,4-dihidroxibenzóico, ácido sináptico, ácido ferúlico, (+)-catequina, (-)-epicatequina, quercetina, apigenina, isorhamnetina, pinobanksin, ácido p-cumárico, 4-metilumbelliferona, ácido vanílico, rutina, naringina, sinapaldeído, ácido clorogênico, coniferaldeído, siringaldeído, crisina, hesperidina, ácido siríngico, kaempferol, naringenina, pinocembrin, galangina, ácido salicílico, (-)-epigallocatequina, ácido gálico, ácido benzoico e luteolina foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Missouri, E.U.A.).

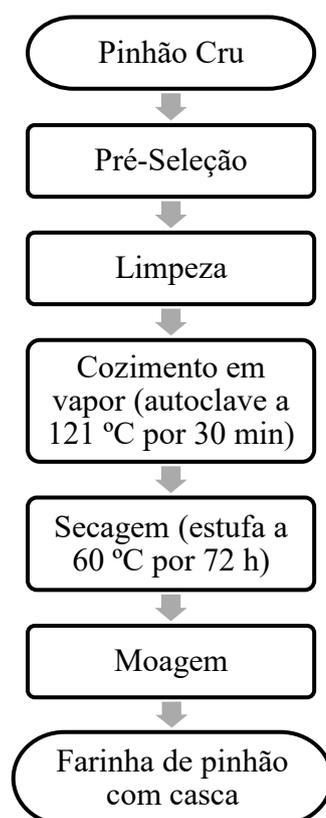
O dimetilsulfóxido de grau HPLC (DMSO), metanol (MeOH) e acetonitrila (ACN) foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha), e o ácido fórmico de grau HPLC da J.T. Baker (Nova Jersey, E.U.A.). A água ultrapura foi obtida a partir do sistema de purificação de água MegaPurity (Massachusetts, E.U.A.). As soluções-padrão de cada composto foram preparadas por dissolução de 10 mg de padrão analítico, com exceção de isorhamnetina (12,5 mg) e pinobanksin (11,5 mg), que foram dissolvidas em 10 mL de MeOH, e da hesperidina, que foi dissolvida em 10 mL de DMSO. Todas as soluções foram mantidas a 4 °C e uma solução intermediária contendo todos os compostos padrão (1 µg/mL) foi preparada utilizando metanol. Todos os demais reagentes químicos e solventes utilizados para realização das análises foram de grau analítico.

4.2 PREPARO DA FARINHA DE PINHÃO COM CASCA

A farinha de pinhão com casca foi elaborada através do procedimento descrito por Helm *et al.* (2020), com adaptações conforme apresentado na Figura 6. O processo se iniciou com a recepção das sementes de pinhão cruas, seguida da pré-seleção, cujo objetivo foi selecionar os

pinhões considerados bons (não falhados e sem broca) para seguir com a etapa de limpeza. Os pinhões limpos foram cozidos em vapor (autoclave a 121 °C por 30 minutos) e secos em estufa com circulação de ar a 60 °C por 72 h até peso constante. As sementes com casca foram trituradas em moinho de facas com granulometria de 100 mesh para a obtenção da farinha de pinhão com casca. Após o processamento, a farinha foi armazenada em embalagens de polietileno a -18 °C até o momento das análises.

Figura 6 – Fluxograma adaptado do processo de obtenção da farinha de pinhão com casca.



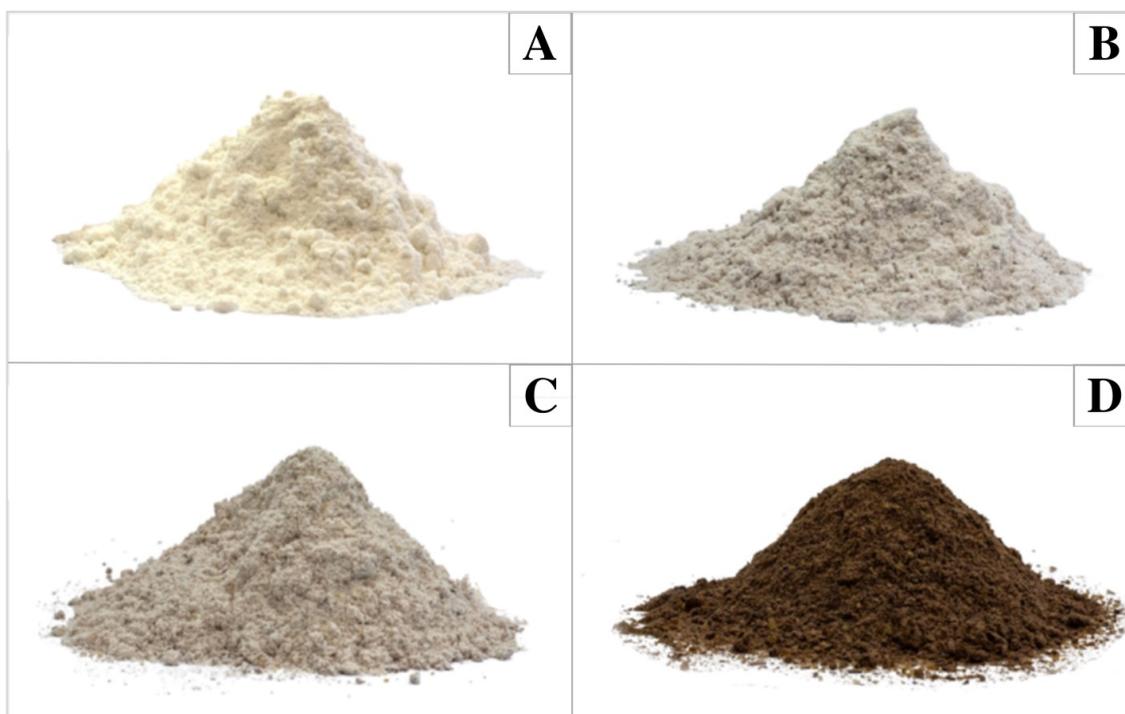
Fonte: Adaptado de Helm *et al.* (2020).

4.3 PREPARO DAS MESCLAS DE FARINHAS

As concentrações de farinha de pinhão com casca incorporadas na farinha de arroz foram definidas de acordo com a literatura (LANCETTI *et al.*, 2020; MARCHETTI; ACUNÃ; ANDRÉS, 2021; BHATT *et al.*, 2021) e testes preliminares (dados não apresentados). Foram obtidas mesclas contendo diferentes concentrações de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca, codificadas da seguinte maneira: FA, com 100% de farinha de arroz; F10, com 10% de farinha de pinhão com casca e 90% de farinha de arroz; F20, com 20% de farinha de pinhão com casca e 80% de farinha de arroz; e FP, com 100% de farinha de pinhão com casca. As

farinhas e mesclas (Figura 7) foram armazenadas em embalagens de polietileno a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento das análises.

Figura 7 – Farinha de arroz, farinha de pinhão com casca e mesclas: A) FA (farinha de arroz); B) F10 (10 g FP/90 g FA); C) F20 (20 g FP/80 g FA); D) FP (farinha de pinhão com casca).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS

4.4.1 Análises físico-químicas e parâmetros de cor

As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de umidade por meio de secagem em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AOAC 925.10), cinzas por incineração em mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AOAC 923.03), proteínas pelo método de Kjeldahl (fator de conversão 6,25) (AOAC 991.20) e lipídios por extração em Soxhlet (AOAC 920.85), de acordo com a AOAC (2005). As fibras alimentares totais foram determinadas de acordo com o método 32-05.01 da AACC (2000). Os carboidratos foram determinados por cálculo de diferença e o valor energético (Kcal) pela aplicação dos fatores de conversão 4, 9 e 4 para cada grama de proteína, lipídeo e carboidrato, respectivamente.

O pH foi avaliado em potenciômetro (R-Tec-7-MP, Tecnal, Brasil) de acordo com o método 943.02 descrito pela AOAC (2005). A cor das farinhas foi determinada em colorímetro

(Meter CR-400, Minolta, Japão) com fonte de luz D65 e ângulo de 10°, utilizando o sistema L*, a*, b* (De Bock *et al.*, 2021), no qual o parâmetro L* representa a luminosidade (L* = 0 – preto e L* = 100 – branco), e a* e b* são coordenadas de cromaticidade (+a* = vermelho e -a* = verde; + b* = amarelo e - b* = azul).

4.4.2 Compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil fenólico

4.4.2.1 Preparo dos extratos

Os extratos foram preparados de acordo com Koehnlein *et al.* (2012), com algumas modificações. A extração foi realizada a partir da suspensão de 4 g de amostra em 40 mL de solvente etanol/água na proporção 70:30 (v/v). A solução foi deixada sob agitação constante em placa agitadora (K40-1820H, KASVI, Coreia) durante 2,5 h a 140 rpm e centrifugada a 3250 rpm por 5 min. O sobrenadante foi coletado e armazenado a -18°C até o momento das análises.

4.4.2.2 Determinação de compostos fenólicos totais

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada utilizando o ensaio de eliminação de radicais livres ABTS [2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)] e o método FRAP (*Ferric Reducting Antioxidant Power*), nos quais os resultados obtidos foram expressos em μmol equivalente de Trolox (TEAC) por grama de amostra

A determinação de compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu foi realizada seguindo a metodologia proposta por Singleton e Rossi (1965), com algumas modificações. Em tubo de ensaio foram adicionados 0,1 mL do extrato, 7,9 mL de água destilada e 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu, que foram homogeneizados e deixados em repouso durante 3 minutos. Em seguida, 1,5 mL de Na_2CO_3 20% (m/v) foi adicionado à mistura, que foi mantida em repouso por 2 horas, com ausência de luz, até o momento da leitura a 760 nm em espectrofotômetro UV-VIS (U-1800, Hitachi, Japão). A curva de calibração foi construída utilizando ácido gálico ($y = 0,0012x - 0,0066$; $r^2 = 0,9989$) e os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra (EAG mg/100 g).

4.4.2.3 Determinação da atividade antioxidante *in vitro*

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada utilizando o ensaio de eliminação de radicais livres ABTS^{•+} [2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolona-6-ácido sulfônico)] e o método FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*), nos quais os resultados obtidos foram expressos em μmol equivalente de Trolox (TEAC) por grama de amostra

a) ABTS

A determinação da capacidade antioxidante das amostras frente ao radical livre ABTS seguiu a método descrito por RE *et al.* (1999), com adaptações. O radical foi preparado por meio da reação entre 5 mL ABTS^{•+} 7 mM e 5 mL de persulfato de potássio 2,45 mM, incubados com ausência de luz por 12 horas. Após a formação, o radical foi diluído em etanol P.A. e a absorbância foi mensurada a 754 nm em espectrofotômetro (U-1800, Hitachi, Japão). Em seguida, 60 μL do extrato foram adicionados à cubeta contendo 2,940 μL do radical formado ABTS^{•+} e a absorbância foi mensurada a 754 nm passados 6 minutos da reação em ambiente escuro. Os resultados foram expressos utilizando como base a curva analítica $y = 0,0757x + 5,0155$; $r^2 = 0,9999$.

b) FRAP

O ensaio de poder antioxidante redutor férrico (FRAP) foi determinado seguindo a metodologia descrita por Benzie e Strain (1996), com modificações. Resumidamente, 200 μL do extrato foram adicionados a 200 μL de FeCl_3 (3 mM em 5 mM de ácido cítrico) e incubados a $37^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Posteriormente, 3,6 mL da solução de TPTZ (1 mM em 50 mM de HCl) foram adicionados à mistura, e esta foi agitada em vórtex (K45-2800, KASVI, Brasil) por 5 segundos e mantida em repouso durante 10 minutos. A absorbância da solução foi medida em espectrofotômetro (U-1800, Hitachi, Japão) a 620 nm e os resultados foram expressos com base na curva analítica $y = 0,0018x + 0,0379$; $r^2 = 0,9934$.

4.4.2.4 Perfil fenólico (LC-ESI-MS/MS)

O perfil de compostos fenólicos das farinhas e mesclas foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Seraglio *et al.* (2016). A análise (LC-ESI-MS/MS) foi realizada em um sistema cromatográfico (Agilent 1290, Agilent Technologies, E.U.A) acoplado a um

espectrômetro de massa híbrido de armadilha linear de íons quadrupolo (QTRAP 5500, Sciex, E.U.A.) equipado com uma fonte de ionização por eletropulverização (ESI).

Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna C18 (100 mm × 2,1 mm; 3 µm de diâmetro de partículas; VENUSIL, Bona Angela Technologies, E.U.A.), com vazão de 300 µL/min e volume de injeção de 5 µL. A fase móvel consistiu em solvente A (água com 0,1% de AF) e solvente B (ACN com 0,1% de AF), com o gradiente de fase móvel programado do seguinte modo: 98% A (v/v) de 0 a 4 minutos, 98–80% A (v/v) de 4 a 7 minutos, 80–10% A (v/v) de 7 a 14 minutos, 10% A (v/v) de 14 a 15 minutos, e 10–98% A (v/v) de 15 a 17 minutos. O tempo total de execução foi de 17 minutos e o tempo entre cada corrida foi de 4 minutos, sendo a coluna mantida a 40 °C.

A análise por espectrometria de massas foi realizada no modo MRM utilizando os parâmetros tensão do spray iônico (IS): 5500 V; gás de cortina: 25 psi; gás nebulizador (GS1) e gás auxiliar (GS2): 55 psi; temperatura de origem: 400 °C; e nitrogênio como nebulizador e gás de colisão. Para obtenção e processamento dos dados foi utilizado o software Analyst (versão 1.6.2, Sciex, E.U.A.), sendo a quantificação de cada composto realizada em triplicata.

4.4.3 Propriedades tecnológicas, reológicas e estruturais

4.4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das amostras foram determinadas por meio do equipamento calorímetro exploratório diferencial (Jade-DSC, Perkin Elmer, E.U.A.), previamente calibrado usando padrões de referência índio e zinco, de acordo com método descrito por Garcia *et al.* (1996). Suspensões aquosas de 10% (m/v) foram obtidas com as farinhas, das quais retirou-se uma alíquota entre 9,5 e 10,5 µg de cada amostra. As suspensões foram adicionadas a cápsulas de alumínio seladas e o ensaio ocorreu utilizando gás nitrogênio com uma taxa de fluxo constante de 50 mL min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e faixa de temperatura de 30 a 100°C.

4.4.3.2 Análise Viscoamilográfica Rápida (RVA)

O perfil viscoloamilográfico das amostras foi obtido por meio de analisador rápido de viscosidade (RVA 4500, Perten Instruments, Suécia), seguindo o método 76-21.02 da AACC (2000). As suspensões foram preparadas com a adição de 3 g de farinha (umidade ajustada para 14% em base úmida) e 25 mL de água destilada em um recipiente de alumínio do equipamento. A solução foi agitada manualmente durante o período de um minuto, com a finalidade de

homogeneizar e remover grumos e ar, e o recipiente foi acoplado ao equipamento. O sistema foi programado da seguinte maneira: Temperatura inicial definida em 50 °C; permanência em 50 °C durante um minuto; aquecimento a 95 °C por 3 minutos e 42 segundos; estabilização a 95 °C durante 2 minutos e 30 segundos; resfriamento até 50 °C por 3 minutos e 48 segundos e conservação a esta temperatura por 2 minutos. Para a coleta de dados foi utilizado o programa ThermoLine for Windows v3 (TCW3) e as propriedades avaliadas foram: viscosidade máxima (V_{max}), viscosidade mínima (V_{min}), viscosidade final (V_f), quebra de viscosidade (QV) (Equação 1) e tendência à retrogradação (TR) (Equação 2).

$$QV = V_{max} - V_{min} \quad (1)$$

$$TR = V_f - V_{min} \quad (2)$$

4.4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Para obtenção do grau de cristalinidade relativa das amostras foi utilizado um difratômetro de raios X (X'pert PRO MPD, Marvel PANalytical, Inglaterra), pelo método de difratometria de raios x (análise do pó), usando como fonte de radiação $CuK\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. Os parâmetros elétricos foram ajustados em 40 kV e 20 mA, e a detecção foi efetuada no intervalo angular entre 5 e 50 graus (2θ), com velocidade de leitura de 2° min^{-1} a um passo de $0,02^\circ$. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado através do método descrito por Colman, Demiate e Schnitzler (2014), expresso de acordo com a Equação 3, a qual correlaciona a área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa (A_a).

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (3)$$

4.4.3.4 Capacidade de Retenção de Água (CRA) e Capacidade de Retenção de Óleo (CRO)

A capacidade de retenção de água e capacidade de retenção de óleo foram determinadas seguindo a metodologia de Kaur *et al.* (2015). Um grama de farinha foi adicionado a 10 mL de água destilada (para CRA) ou óleo de soja refinado (para CRO) e mantida a 20 °C durante 30 minutos. Posteriormente as amostras foram centrifugadas (Z200A, HERMLE Labortechnik, Alemanha) a 2000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi coletado. A CRA e a CRO foram representadas pelo peso da amostra após a remoção do sobrenadante por unidade de peso dos sólidos secos originais (g/g).

4.4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As farinhas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de acordo com a metodologia descrita por Jorge (2018), com adaptações. Resumidamente, as amostras foram fixadas em fita de carbono tendo *stubs* de metal como base e, em seguida, foram recobertas por uma camada fina de ouro de 350 Å de espessura. Este procedimento de preparo prévio foi necessário devido à natureza não condutora das farinhas. A análise foi conduzida em microscópio (VEGA3 LMU, TESCAN, República Tcheca) sendo a visualização efetuada em equipamento operado nas potências de 10Kv. As micrografias foram obtidas sob ampliação de 300 x e 750 x.

4.5 ELABORAÇÃO DOS MUFFINS

A elaboração dos muffins com adição da farinha de pinhão com casca foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Marchetti, Acunã e Andrés (2021), com adaptações. As massas foram preparadas de acordo com as proporções de ingredientes descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Proporções dos ingredientes utilizados na formulação dos muffins.

	Ingredientes								
	Farinha de arroz (g)	Farinha de pinhão com casca (g)	Açúcar (g)	Fermento (g)	Ovo (g)	Gordura (g)	Leite (g)	Canela em pó (g)	Amido de milho (g)
Partes (%)	100	-	50	2	18	27	50	0,5	5
MC	100	-	50	2	18	27	50	0,5	5
MP10	90	10	50	2	18	27	50	0,5	5
MP20	80	20	50	2	18	27	50	0,5	5

MC: Muffin sem adição de farinha de pinhão com casca (controle; 0%); MP10: Muffin com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); MP20: Muffin com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: Farinha de pinhão com casca; FA: Farinha de arroz.

Inicialmente foram adicionados o açúcar, o ovo, a gordura e a canela na batedeira planetária (Deluxe SX71, Arno, Brasil) e misturados em velocidade 5 durante 3 minutos. O leite foi adicionado e misturado por mais 1 minuto. A farinha e o amido de milho foram

adicionados e misturados manualmente com o auxílio de espátula até homogeneização. Por fim, o fermento foi adicionado e misturado manualmente até homogeneização completa da massa. A massa foi fracionada em 6 partes iguais de 80 gramas. As frações foram colocadas em formas de papel (7 cm diâmetro x 3 cm altura x 5 cm fundo) e submetidas à cocção em forno elétrico (1750 W, Fisher, Brasil) com temperatura de 180 °C e tempo de cozimento de 25 minutos. Os muffins elaborados a partir das mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Muffins elaborados com mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os muffins permaneceram em temperatura ambiente durante 1 hora para arrefecimento e posterior realização das análises de atividade de água, umidade, análises físicas e parâmetros de cor. Para as demais análises, os muffins foram previamente liofilizados durante 48h em liofilizador (LS3000, Terroni, Brasil) e triturados em mini processador (EPV-86, Vicini Di casa, China).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MUFFINS

4.6.1 Composição centesimal

Para a determinação da composição centesimal dos muffins, as amostras foram submetidas à análise de umidade a 105°C em estufa de circulação de ar até peso constante conforme o método 44.15-02 da AACC (2000). A atividade de água (aw) foi determinada no equipamento analisador de a (650, Testo, Alemanha) a 25°C ± 2. A determinação de cinzas, proteínas, lipídios, fibras alimentares totais, carboidratos e valor energético foi realizada conforme metodologia descrita no item 4.4.1.

4.6.2 Compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil fenólico

Assim como para as farinhas e mesclas, o preparo do extrato, a determinação de compostos fenólicos totais, a atividade antioxidante pelos métodos ABTS^{•+} e FRAP e o perfil de fenólicos por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS) dos muffins foram determinados conforme a seção 4.4.2.

4.6.3 Análises físicas

4.6.3.1 *Rendimento*

O rendimento do processo de elaboração dos muffins foi determinado de acordo com Marchetti, Acuña e Andrés (2021), sendo calculado pela razão entre o peso da massa crua (antes da cocção) e o peso do produto cozido (após a cocção), em cinco amostras, e o resultado expresso em g/100 g.

4.6.3.2 *Altura e diâmetro*

A altura e o diâmetro dos muffins foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Caporizzi, Severini e Derossi (2021), com o auxílio de paquímetro digital de medição linear, em cinco amostras.

4.6.3.3 *Volume específico*

O volume específico dos muffins foi determinado por deslocamento das sementes de painço, de acordo com o método 10-05.01 descrito na AACCI (2010), em três amostras. Os resultados das determinações do volume específico foram expressos em cm³/g.

4.6.3.4 *Parâmetros de cor*

A cor da crosta e do miolo dos muffins foi determinado em espectrofotômetro de reflectância difusa (ColorQuest II Sphere, HunterLab, Inglaterra), com sensor ótico geométrico de esfera, com iluminação D65 e ângulo 10°, através dos parâmetros L*, que representa a luminosidade (L* = 0 – preto e L* = 100 – branco), e a* e b* que são as coordenadas da

cromaticidade (+a* = vermelho e -a* = verde; + b* = amarelo e - b* = azul) (HUNTERLAB, 1998).

4.6.3.5 *Análise de textura*

A avaliação da textura dos muffins foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Esteller *et al.* (2004), com adaptações. As avaliações dos parâmetros dureza e elasticidade foram realizadas em triplicata após 4 horas de arrefecimento. Foi utilizado o texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, Inglaterra), e o método padronizado para análise de muffins, com probe cilíndrico de alumínio P/36R (raio de 36 mm), velocidade pré-teste = 2,0 mm s⁻¹; velocidade de teste = 1 mm s⁻¹; velocidade de pós-teste = 5 mm s⁻¹, distância do probe: 25 mm, tempo de espera de 30 s e força de compressão de 5 g.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção das análises citadas nos itens 4.6.3.1 e 4.6.3.2, que foram realizadas em cinco repetições. Os dados obtidos foram expressos em média e desvio padrão e foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo Teste de Tukey (p<0,05), com auxílio do software Minitab (versão 19.1.1.0).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FARINHAS: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS DE COR

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos parâmetros físico-químicos e de cor das amostras de farinha de arroz (FA), farinha de pinhão com casca (FP) e das mesclas entre elas (F10 e F20). No presente estudo, as farinhas não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si para o parâmetro umidade.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e de cor das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.

Parâmetros	Amostras			
	FA	F10	F20	FP
pH	6,33 ± 0,02 ^a	6,11 ± 0,02 ^b	6,09 ± 0,04 ^b	5,50 ± 0,02 ^c
Umidade (%)	10,38 ± 0,45 ^a	9,92 ± 0,02 ^a	10,53 ± 0,18 ^a	10,41 ± 0,16 ^a
Cinzas (%)	0,40 ± 0,01 ^d	0,58 ± 0,02 ^c	0,69 ± 0,01 ^b	2,08 ± 0,02 ^a
Proteínas (%)	8,91 ± 0,05 ^a	8,44 ± 0,05 ^b	8,14 ± 0,01 ^c	3,95 ± 0,06 ^d
Lipídios (%)	0,31 ± 0,26 ^b	0,41 ± 0,09 ^b	0,44 ± 0,04 ^b	1,20 ± 0,04 ^a
Fibras (%)	0,62 ± 0,75 ^d	3,69 ± 0,71 ^c	7,90 ± 0,30 ^b	35,04 ± 0,39 ^a
Carboidratos (%)	79,37 ± 1,19 ^a	76,97 ± 0,48 ^b	72,30 ± 0,05 ^c	47,32 ± 0,30 ^d
Valor Energético (kcal/g)	355,95 ± 2,97 ^a	345,30 ± 2,37 ^b	225,72 ± 0,29 ^c	215,90 ± 0,80 ^d
Cor	<i>L</i> *	92,30 ± 0,58 ^a	84,84 ± 0,96 ^b	77,32 ± 1,61 ^c
	<i>a</i> *	0,22 ± 0,09 ^d	3,07 ± 0,22 ^c	4,66 ± 0,26 ^b
	<i>b</i> *	6,56 ± 0,37 ^c	7,02 ± 0,40 ^c	8,63 ± 0,23 ^b

FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Todas as amostras se mostraram de caráter não ácido ($pH > 4,5$) e a adição de farinha de pinhão com casca em diferentes concentrações ocasionou em uma leve redução ($p < 0,05$) do pH das mesclas em relação à farinha de arroz. Contudo, ressalta-se que não houve diferença significativa entre o pH das mesclas F10 e F20. Assim como o pH, a umidade elevada também é um dos principais fatores que influenciam na estabilidade dos alimentos, favorecendo reações químicas e enzimáticas indesejáveis e o crescimento de microrganismos causadores de deterioração nos produtos alimentícios (PEREIRA *et al.* 2002). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da Resolução-RDC N° 263, de 22 de Setembro de 2005, o teor máximo de umidade permitido para farinhas, amido de cereais e

farelos é de 15% (BRASIL, 2005). Logo, todas as farinhas avaliadas neste estudo estão em conformidade com a legislação vigente, apresentando baixo teor de umidade em sua composição.

Em relação às cinzas, todas as farinhas diferiram entre si ($p < 0,05$), sendo possível observar um aumento crescente para as mesclas em relação à FA (45% para F10 e 72,5% para F20), em decorrência da incorporação de FP em diferentes concentrações. Fato semelhante foi observado no estudo de Ikeda (2016), que relatou valores entre 0,58 e 1,90% para o teor de cinzas de mesclas de farinha de arroz e farinha da amêndoa de pinhão em diferentes concentrações, sendo o maior teor valor encontrado para a mescla com maior concentração de farinha de amêndoa de pinhão (50:50).

Já em relação às proteínas, todas as farinhas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si. Entretanto, diferentemente das cinzas, foi verificada uma diminuição no teor de proteínas das mesclas em relação à FA, em consequência do acréscimo de FP em diferentes concentrações. Um comportamento diferente foi observado para lipídios, pois apesar de FP apresentar maior teor, a sua incorporação em 10 e 20% não teve influência significativa ($p > 0,05$) na composição das mesclas frente à FA. Os baixos valores encontrados neste estudo já eram esperados, uma vez que o arroz e o pinhão já foram relatados como matérias-primas com baixo teor de gordura (CONFORTI; LUPANO, 2008; WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008; GIL, 2021).

O conteúdo de proteínas e lipídios está diretamente associado à natureza intrínseca da matéria-prima, podendo haver variações conforme o seu estado de desenvolvimento (CAPELLA, 2008), bem como por fatores edafoclimáticos (clima, relevo, temperatura, umidade do ar, tipo de solo, vento, radiação, etc). Além disso, as condições de processamento e a forma de obtenção das farinhas podem resultar em perdas por solubilização ou desnaturação das proteínas por meio da utilização de processos térmicos, assim como modificações nas moléculas de lipídios e reduções de outros componentes (REIS *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2022).

Quanto às fibras, todas as farinhas apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$), sendo possível observar um aumento considerável de aproximadamente seis vezes para F10 e treze vezes para F20 em relação à farinha controle (FA), em decorrência da adição de FP. Resultado similar foi observado por Ikeda (2016) ao estudar mesclas elaboradas a partir de farinha de arroz e farinha da amêndoa de pinhão em diferentes proporções. A autora obteve valores que variaram entre 4,27 e 7,71%, sendo o maior teor de fibras alimentares dado à mescla com maior concentração de farinha de amêndoa de pinhão (50:50).

Quando comparada a outras farinhas de pinhão elaboradas exclusivamente a partir do endosperma da semente, como no caso de Gama (2006) e Helm *et al.* (2020), que evidenciaram um teor de fibras totais de 15,09 e 15,00%, respectivamente, a FP apresentou valor de fibras alimentares 2,33 vezes superior. Essa diferença pode ser justificada pela presença do tegumento da semente, composto por cerca de 90% de fibras e descrito como rico em lignina (COSTA; HELM; TAVARES, 2012; SAMPAIO, GARCIA; LIMA, 2019), na elaboração da farinha de pinhão com casca.

Ainda em relação às fibras alimentares, a legislação brasileira estabelece que para ser considerado fonte e alegar alto conteúdo de fibras, o produto deve conter no mínimo 2,5 e 5 g/100g de fibras, respectivamente (BRASIL, 2020). Logo, tanto F10, quanto F20 e FP podem ser consideradas fonte de fibras, ao mesmo tempo em que F20 e FP também podem alegar alto teor fibras. Portanto, a utilização da farinha de pinhão com casca como fonte de fibras pode ser uma opção promissora para a indústria alimentícia, com o intuito de melhorar as características de produtos já existentes, bem como criar novos produtos com valores nutricionais agregados e aspectos funcionais.

Para carboidratos, FA apresentou o maior teor de carboidratos e foi possível observar uma diminuição significativa ($p < 0,05$) para as mesclas devido à incorporação de FP em diferentes concentrações. O resultado obtido já era esperado, dado que a farinha de arroz consiste em um alimento predominantemente amiláceo, possuindo elevados teores de carboidratos (FRANCO *et al.*, 2018). O menor valor de carboidratos observado para FP pode ser justificado principalmente pelo elevado teor de fibras apresentado pela farinha, visto que o valor de carboidratos foi obtido por meio do cálculo de diferença.

O valor energético observado para as farinhas está diretamente associado à concentração dos carboidratos, principal fonte energética dos alimentos. Logo, assim como para o parâmetro anterior, todas as farinhas diferiram entre si ($p < 0,05$) e o mesmo comportamento decrescente foi observado em decorrência da adição de FP. O alto teor de carboidratos das amostras F10 e F20 favorece a aplicação das mesclas em produtos alimentícios, como pães, bolos, doces, bebidas, biscoitos, cremes, sopas, etc (IKEDA *et al.*, 2018; GODOY *et al.*, 2020). Além disso, o elevado valor calórico obtido pela combinação das farinhas de arroz e pinhão pode oferecer suporte energético, bem como suprir as calorias necessárias para a nutrição humana.

De acordo com Coultate (2004), a cor da farinha está diretamente relacionada com a quantidade de pigmentos escuros contidos na semente, podendo também ter relação com a quantidade de proteínas, fibras e impurezas obtidas durante a etapa de moagem. A partir da análise de cor instrumental, a FP apresentou coloração mais escura, resultando em menor valor de L^* , parâmetro que indica a luminosidade ou claridade da amostra. Anjos (2013) avaliou uma

amostra de farinha de pinhão elaborada a partir da amêndoa da semente crua e obteve valor de 92,37 para o parâmetro de cor L*, caracterizando-a como uma farinha clara. O resultado relatado pela autora difere do observado para FP neste estudo, indicando que a presença da casca na composição da farinha integral contribuiu diretamente para a obtenção de uma farinha de pinhão mais escura. Este fato pode ser justificado pela presença de minerais e taninos condensados (os quais conferem coloração aos alimentos) já mencionados na fração mais externa da semente (KOEHNLEIN *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2015), além da utilização do processo térmico na elaboração da farinha, o qual favorece a transferência desses pigmentos escuros para o endosperma da semente.

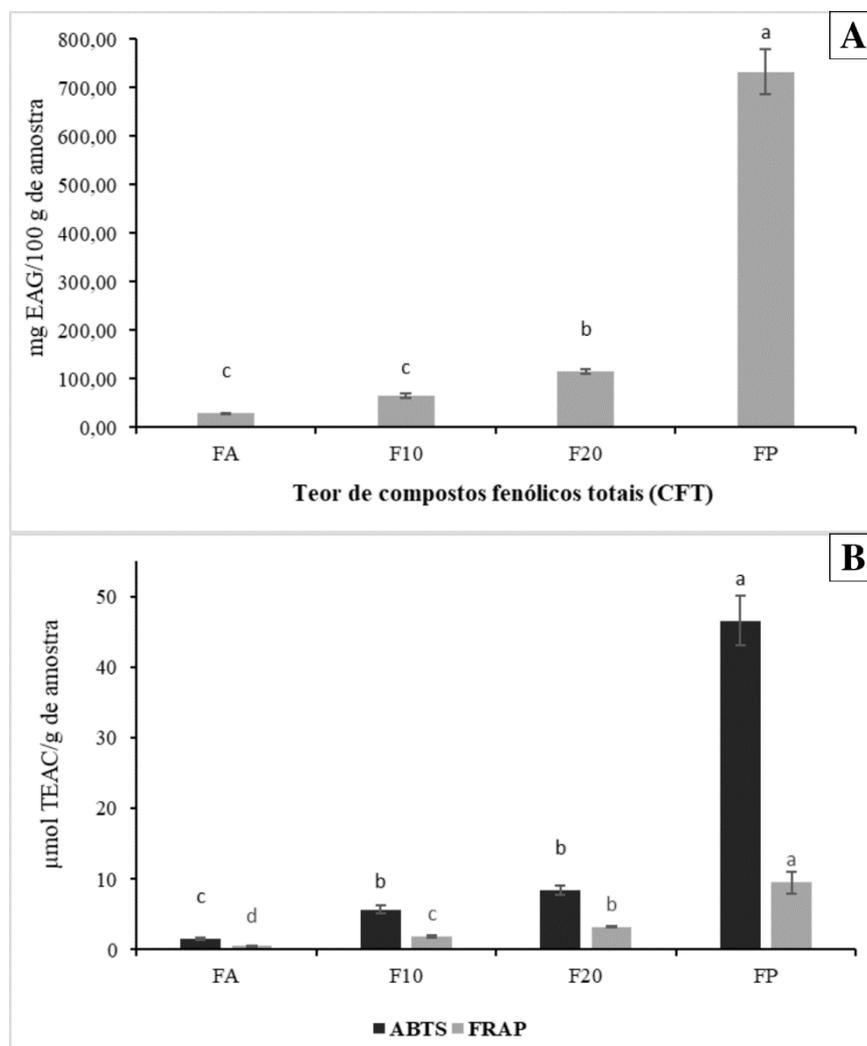
No que se refere à coordenada de cor a*, todas as amostras diferiram entre si ($p < 0,05$), apresentando tendências maiores para a coloração vermelha. Em relação ao parâmetro b*, no qual valores positivos expressam maior intensidade de amarelo e valores negativos indicam maior tendência à coloração azul, a adição de 10% de farinha de pinhão com casca não acarretou em alterações significativas ($p > 0,05$) na mescla F10 frente à FA. Em contrapartida, a mescla F20, que possui 20% de FP em sua composição, diferiu ($p < 0,05$) de FA assim como FP, e todas as amostras apresentaram maior tendência para a coloração amarela. Diante disso, espera-se que os muffins formulados a partir das mesclas apresentem coloração mais escura proporcional à quantidade de FP incorporada.

5.2 FARINHAS: COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE *IN VITRO*

O teor de compostos fenólicos totais (CFT) e a capacidade antioxidante *in vitro* das farinhas estão apresentados na Figura 9, sendo possível observar diferenças ($p < 0,05$) entre as amostras para ambos os parâmetros avaliados.

Para CFT foram observados valores entre 28,66 e 732,74 mg EAG/100 g para as farinhas. A adição de farinha de pinhão com casca em diferentes concentrações promoveu um aumento equivalente para as mesclas em relação à farinha de arroz, com F20 apresentando um teor 300% superior (114,81 mg EAG/100 g) ($p < 0,05$) ao encontrado para a farinha de arroz (28,66 mg EAG/100 g). Já F10 não diferiu ($p > 0,05$) de FA, apresentando um teor de 65,33 mg EAG/100 g. Dentre as amostras avaliadas, o maior valor de CFT foi observado para FP (732,74 mg EAG/100 g), semelhante ao observado por Barros *et al.* (2020) ao avaliarem farinha de pinhão proveniente de sementes cozidas com casca, constatando um teor de aproximadamente 849 mg EAG/100g de amostra.

Figura 9 – Teor de compostos fenólicos totais (A) e capacidade antioxidante *in vitro* (B) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.



Fonte: Elaborado pela autora (2023). Os valores foram expressos em base seca, como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras ($p < 0,05$) para o mesmo método.

A atividade antioxidante da casca do pinhão está relacionada principalmente com a presença de compostos fenólicos, entre eles, a prodelfinidina B3, ácido quínico, ácido protocatecuico, hexósido de ácido felúrico, catequinas, derivados de epicatequina, quercetina-3-O-glicosídeo e eriodictiol-O-hexosídeo (FREITAS *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2020). Os valores obtidos pelos ensaios *in vitro* com diferentes mecanismos revelaram que as farinhas avaliadas apresentaram um maior poder de eliminação do radical ABTS \bullet em comparação com o poder de redução de íons férricos (FRAP). Contudo, ambos os ensaios revelaram maior atividade antioxidante para a farinha de pinhão com casca (ABTS: 46,63 μ mol TEAC/g de amostra; FRAP: 9,50 μ mol TEAC/g de amostra), a qual diferiu ($p < 0,05$) das demais amostras em ambos os métodos. Para ABTS, F10 (5,71 μ mol TEAC/g de amostra) e F20 (8,42 μ mol

TEAC/g de amostra) diferiram ($p < 0,05$) de FA (1,53 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra), contudo, ambas as mesclas apresentaram comportamento semelhante ($p > 0,05$) para esta técnica.

Com relação ao método FRAP, todas as amostras diferiram ($p < 0,05$) entre si e a adição de FP em diferentes concentrações aumentou o potencial antioxidante para as mesclas em relação à FA, com destaque para F20 que apresentou atividade antioxidante de 3,19 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra, aproximadamente seis vezes maior que a relatada para FA (0,54 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra), como também superior a encontrada para F10 (1,84 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra). O método ABTS é considerado mais estável em determinadas condições de análise (TIVERON, 2010), o que pode justificar o seu melhor desempenho frente aos extratos.

Em um estudo realizado por Koehnlein *et al.* (2012), os autores verificaram que a capacidade antioxidante de sementes de pinhão avaliada pelo método ABTS foi maior do que a obtida pelo método de FRAP, de acordo com o que foi evidenciado neste estudo. Os autores também observaram que ocorreu migração dos antioxidantes oriundos da casca para a amêndoa do pinhão durante o processo de cocção em água, principalmente em razão da termolabilidade desses compostos.

Helm *et al.* (2020) também relataram uma tendência de migração de compostos antioxidantes da casca para a amêndoa do pinhão. Os autores avaliaram a capacidade antioxidante de farinhas da amêndoa de pinhão produzidas a partir de sementes cozidas com e sem a casca utilizando os métodos ABTS e FRAP, e verificaram que as amostras provenientes de pinhões cozidos com a casca possuíam maior atividade antioxidante quando comparadas com as amostras produzidas a partir de sementes cozidas sem casca, cuja atividade antioxidante não foi detectada por ambos os ensaios. De fato, a farinha de pinhão aumenta o potencial antioxidante das farinhas incorporadas, corroborando com os dados encontrados para compostos fenólicos totais.

5.3 FARINHAS: PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS

A Tabela 4 apresenta o perfil fenólico das farinhas e mesclas analisadas. Um total de 35 compostos foram analisados, no entanto, somente 10 compostos fenólicos foram identificados nas amostras, incluindo ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis e derivados, além de fenóis em geral.

Dos compostos fenólicos analisados, apenas dois foram identificados em todas as amostras, ácido sináptico e ácido ferúlico. Estes também foram os únicos compostos identificados na farinha de arroz. Por ser um subproduto do metabolismo da fenilalanina e

tirosina, o ácido ferúlico pode ser encontrado em todas as plantas, especialmente em cereais como o arroz, no qual é relatado com frequência (RAJ; SINGH, 2022).

Tabela 4 – Perfil fenólico das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.

Compostos fenólicos (µg/g)	Amostras			
	FA	F10	F20	FP
3,4-DHB (ácido 3,4-dihidroxibenzoico)	<LQ	2,73 ± 0,12 ^c	4,32 ± 0,08 ^b	10,32 ± 0,25 ^a
Ácido gálico	<LQ	<LQ	<LQ	0,64 ± 0,00
Ácido sináptico	0,63 ± 0,00 ^c	0,66 ± 0,00 ^a	0,64 ± 0,00 ^b	0,59 ± 0,00 ^d
Ácido ferúlico	1,57 ± 0,06 ^a	1,58 ± 0,09 ^a	1,45 ± 0,08 ^a	0,78 ± 0,04 ^b
(+)-Catequina	<LQ	5,13 ± 0,15 ^c	7,65 ± 0,25 ^b	17,36 ± 0,61 ^a
(-)-Epicatequina	<LQ	5,28 ± 0,22 ^c	8,25 ± 0,41 ^b	20,60 ± 0,52 ^a
Isoquercetrina	<LQ	<LQ	<LQ	0,69 ± 0,01
Isorahmenetina	<LQ	<LQ	<LQ	0,68 ± 0,02
Pinocembrim	<LQ	<LQ	0,51 ± 0,03 ^b	2,42 ± 0,19 ^a
Quercetina	<LQ	4,93 ± 0,40 ^c	7,22 ± 0,39 ^b	14,47 ± 0,27 ^a

FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca. <LQ: Abaixo do limite de quantificação (50 µg/L). Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Na farinha de pinhão com casca foi identificado o maior número de fenólicos, sendo (-)-epicatequina, (+)-catequina e quercetina os compostos majoritários, representando 30, 25,3 e 21,1%, respectivamente, do total de compostos encontrados na amostra. O perfil fenólico observado para as mesclas (F10 e F20) apresentou comportamento similar a FP, com um aumento considerável ($p < 0,05$) dos compostos predominantes em F20 em relação a F10. Isso pode ser justificado pela maior adição de FP na amostra. Este resultado corrobora com outros experimentos relatados na literatura para semente de pinhão e seus demais subprodutos. Silva *et al.* (2014) constataram que o extrato da casca de pinhão é rico em procianidinas, como (+)-catequina, (-)-epicatequina e ésteres de ácido gálico, sugerindo que o mesmo pode ser utilizado como supressor da hiperglicemia pós-prandial em pacientes diabéticos, visto que os taninos identificados no extrato da casca foram eficazes na diminuição dos níveis de glicose no sangue de ratos após a administração de amido.

Freitas *et al.* (2018) identificaram a presença de 10 procianidinas em extratos da semente de pinhão, sendo estes: água do cozimento da semente, extratos etanólico e hidroetanólico da casca. Ambas as amostras apresentaram um perfil de fenólicos similar, com destaque para o extrato composto de etanol e água no qual a (+)-catequina e um dímero de (epi)catequina foram

os compostos predominantes. Estes resultados evidenciam que a FP pode ser uma alternativa para elevar o conteúdo fenólico e melhorar as características funcionais de farinhas incorporadas.

5.4 FARINHAS: PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIIS

5.4.1 Análise de propriedades térmicas (DSC)

As temperaturas de início (T_0), de pico (T_p), de conclusão (T_c), bem como as entalpias correspondentes (ΔH_{gel}) foram obtidas por meio da análise de DSC para a avaliação das propriedades térmicas de FA, FP e das mesclas entre elas (F10 e F20). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e diferenças significativas foram observadas para todos os parâmetros avaliados.

Tabela 5 – Propriedades térmicas das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.

Parâmetros	Amostras			
	FA	F10	F20	FP
Temperatura inicial (T_0)	34,40 ± 0,14 ^b	34,16 ± 0,01 ^c	33,67 ± 0,01 ^d	52,88 ± 0,01 ^a
Temperatura de pico (T_p)	56,85 ± 0,00 ^c	57,31 ± 0,00 ^b	57,29 ± 0,00 ^b	60,14 ± 0,10 ^a
Temperatura de conclusão (T_c)	67,62 ± 0,02 ^d	68,71 ± 0,00 ^b	69,44 ± 0,01 ^a	68,28 ± 0,03 ^c
Entalpia de gelatinização (ΔH_{gel})	372,86 ± 6,45 ^b	394,50 ± 0,21 ^a	280,46 ± 0,33 ^c	270,16 ± 1,09 ^d

FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca. T_0 , T_p e T_c foram expressos em °C e ΔH_{gel} em J/g. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Os parâmetros T_0 e T_c se referem ao início e término da gelatinização, respectivamente, enquanto T_p representa a temperatura máxima atingida durante a curva endotérmica de gelatinização do amido (transição do amido de um estado sólido para um estado gelatinizado). Já o ΔH_{gel} representa a energia consumida pelos grânulos de amido para a fusão do amido e reflete a sua desestruturação molecular (CHAKRABORTY *et al.*, 2022).

Durante o processo de gelatinização do amido ocorre a quebra das ligações de hidrogênio das duplas hélices, correspondentes às regiões cristalinas do grânulo, resultando em um aumento significativo das regiões amorfas (ZENG *et al.*, 2015). A adição de FP para elaboração das mesclas (10 e 20%) provocou uma redução significativa nas temperaturas

iniciais de gelatinização de FA, enquanto T_p e T_c sofreram aumento significativo. Os termogramas obtidos exibiram picos (T_p) com temperaturas de 56,85 a 60,14 °C, sendo que a maior temperatura foi observada para FP. Ainda, a adição de 20% de FP reduziu significativamente ($p < 0,05$) a entalpia de gelatinização de FA, sendo o menor valor de ΔH_{gel} registrado para FP.

A farinha de pinhão com casca apresentou valores de T_0 e T_p semelhantes aos relatados por Zortéa-Guidolin *et al.* (2017) para amidos nativos isolados de pinhão de diferentes acessos. No entanto, os valores de T_c e ΔH_{gel} de FP foram superiores aos relatados pelos autores. Alterações nas temperaturas de gelatinização do amido e na entalpia podem ser provocadas pela presença de açúcares, proteínas, lipídeos e fibras por meio de interações intermoleculares com o amido, complexação, competição pela água e formação de barreiras físicas que inibem a lixiviação de amilose e o inchamento dos grânulos. Esses fatores podem resultar no aumento das temperaturas e na entalpia de gelatinização, uma vez que uma maior energia será necessária para a fusão das regiões cristalinas do amido (LI *et al.*, 2022). Estes resultados se mostraram coerentes, uma vez que a elevada presença de fibras em FP pode ter interferido na gelatinização do amido do pinhão e ocasionado uma baixa viscosidade da amostra.

É importante ressaltar que durante a produção de FP foram aplicados dois tipos de processos térmicos, o cozimento à vapor (121 °C/30 min) e a secagem por circulação de ar (60 °C/72 h), resultado em uma farinha pré-gelatinizada. De acordo com Oliveira (2016), as farinhas pré-gelatinizadas referem-se àquelas que foram submetidas a um determinado pré-cozimento, o qual modifica a estrutura do amido nelas presente. Esse procedimento tem o potencial de aprimorar suas características, incluindo textura, propriedade espessante, resistência ao cisalhamento e capacidade de absorção de água.

Assim, o elevado ΔH_{gel} evidenciado para FP pode estar relacionado ao fortalecimento das ligações de hidrogênio de duplas hélices após o processo de retrogradação e presença de cristalitos resultantes da recristalização. O processo de recristalização compreende o rearranjo das moléculas lineares mediante à formação de ligações de hidrogênio, ocasionando a reestruturação dos cristais anteriormente gelatinizados (ZENG *et al.*, 2015). Ainda, durante a secagem de materiais amiláceos pelo uso de ar quente a evaporação da água ocorre lentamente, ocasionando a compactação das estruturas internas do material, dificultando ou impedindo a sua hidratação ou reabsorção de água. Acredita-se que essas estruturas podem ser amido cristalizado ou proteínas reticuladas, que conferem maior rigidez às estruturas e podem interferir na gelatinização do amido (WANG; CHEN; GUO, 2017) e nos parâmetros de viscosidade da pasta.

5.4.2 Análise de viscosidade (RVA)

As propriedades de pasta das farinhas foram determinadas e os dados estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 10. Em relação à temperatura de pasta, as amostras não apresentaram diferença ($p > 0,05$), indicando que ambas requerem a mesma intensidade de calor para desintegração total do amido e formação da pasta. O mesmo ocorreu para o tempo de pico, no qual todas as farinhas apresentaram faixa semelhante e não diferiram entre si ($p > 0,05$).

Tabela 6 – Propriedades de pasta das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.

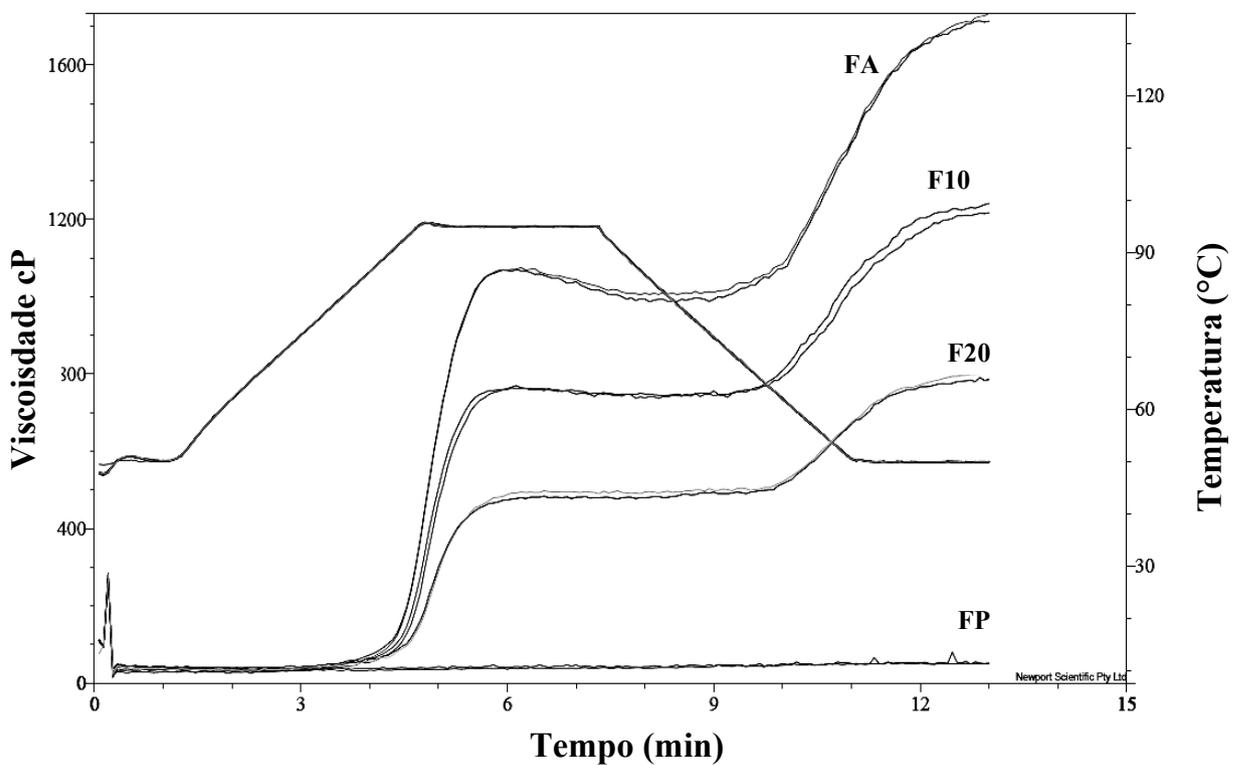
Parâmetros	Amostras			
	FA	F10	F20	FP
Temperatura de pasta (°C)	58,38 ± 11,00 ^a	54,55 ± 5,44 ^a	51,00 ± 0,49 ^a	51,00 ± 0,57 ^a
Pico de viscosidade (cP)	1072,50 ± 3,54 ^a	767,00 ± 4,24 ^b	491,00 ± 9,90 ^c	44,00 ± 4,24 ^d
Tempo de pico	6,17 ± 0,05 ^a	6,10 ± 0,04 ^a	6,53 ± 0,00 ^a	6,07 ± 0,37 ^a
Tendência à retrogradação (cP)	727,00 ± 1,41 ^a	488,50 ± 21,92 ^b	311,50 ± 2,12 ^c	12,50 ± 3,54 ^d
Quebra (cP)	76,50 ± 9,19 ^a	26,50 ± 9,19 ^b	8,00 ± 0,00 ^b	5,50 ± 2,12 ^b
Viscosidade final (cP)	1723,00 ± 14,14 ^a	1229,00 ± 16,97 ^b	794,50 ± 12,02 ^c	51,00 ± 1,41 ^d

FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Com exceção dos parâmetros citados anteriormente, o pico de viscosidade, a tendência à retrogradação, a quebra de viscosidade e a viscosidade final foram diretamente influenciados pela incorporação de farinha de pinhão com casca nas mesclas, sendo possível observar uma diminuição dos valores à medida que FP foi adicionada em diferentes concentrações.

Para o pico de viscosidade, que consiste na maior viscosidade atingida pelas farinhas, e para a viscosidade final, referente à capacidade da amostra de formar uma pasta viscosa, todas as amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si, sendo a farinha de arroz a farinha que obteve os maiores valores. Este resultado pode ser explicado pela presença de grânulos de amido na farinha de arroz que apresentam propriedades de inchamento e de quebra mais homogêneos durante o processo hidrotérmico da análise (FRANCO *et al.*, 2018), justificando também o maior valor de quebra (cP) obtido para a farinha de arroz.

Figura 10 – Perfil viscoamilográfico das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.



Fonte: Elaborado pela autora (2023). FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca.

Outra possível explicação para a diminuição das propriedades de viscosidade das farinhas, incluindo a tendência à retrogradação, pode estar relacionada ao elevado teor de fibras presente na farinha de pinhão com casca. De acordo com Li *et al.* (2022) as fibras possuem muitos grupos hidroxilas que competem com o amido pela água, impedindo a associação da água às regiões amorfas dos grânulos de amido, o que reduz as propriedades de inchamento do grânulo e, conseqüentemente, seu volume. Esse fenômeno diminui o atrito entre as moléculas e, como resultado, tem-se uma redução nas viscosidades de pasta da farinha. Os autores relataram resultado semelhante ao adicionarem fibra dietética solúvel (FDS) em amido de milho em diferentes concentrações. A adição de FDS resultou em um deslocamento para baixo nas curvas de pasta e a viscosidade do sistema apresentou uma diminuição diretamente proporcional ao acréscimo de FDS.

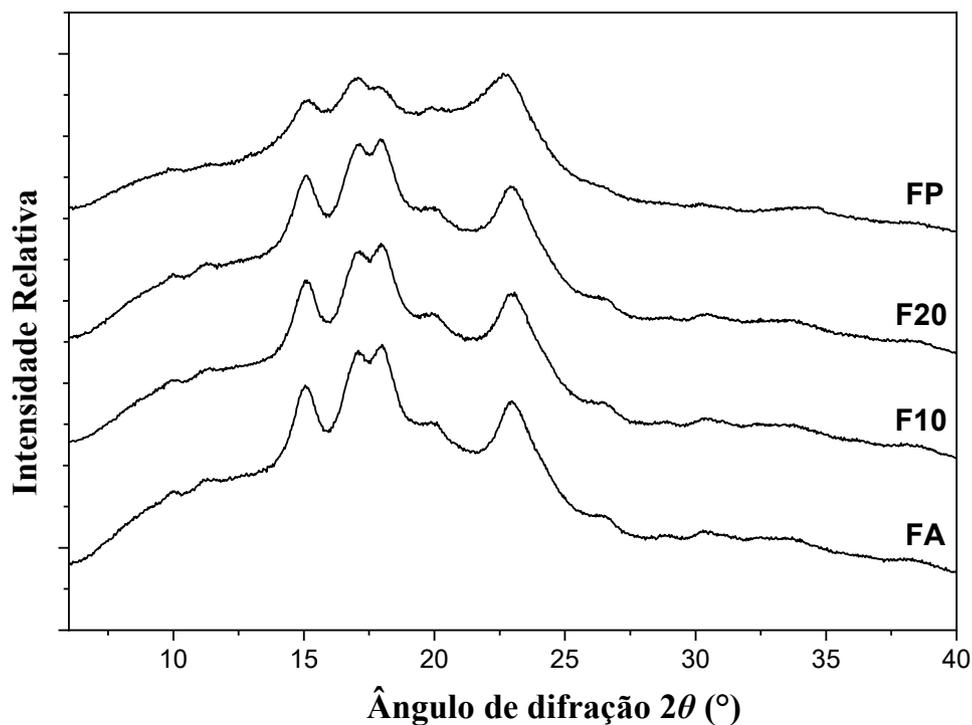
Além disso, o resultado observado para a análise de RVA está em concordância com os dados obtidos na análise de DSC. Conforme relatado por Li *et al.* (2022), a viscosidade de pico e no tempo de pico mais baixos reduzem os requisitos de energia durante o aquecimento, o que resulta em valores mais baixos de ΔH_{gel} . Esse comportamento foi observado tanto na mescla

F20 quanto na farinha de pinhão com casca, sugerindo que o alto teor de fibras dessa farinha pode ser a causa da diminuição das propriedades de pasta e da gelatinização do amido.

5.4.3 Difração de raios-x (DRX)

O índice de cristalinidade relativo das farinhas foi calculado com base na relação entre a área dos picos e a área total (incluindo o pico da região amorfa) e os difratogramas obtidos por meio da análise de DRX (Figura 11).

Figura 11 – Difratogramas (DRX) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.



Fonte: Elaborado pela autora (2023). FA: 100% de farinha de arroz; F10: Mescla com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); F20: Mescla com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA); FP: 100% de farinha de pinhão com casca.

Os padrões de DRX das quatro amostras foram determinados e foram observados picos característicos em $15,1^\circ$, $17,0^\circ$, $18,0^\circ$, $20,0^\circ$ e $23,0^\circ$ (2θ), sendo a farinha de pinhão com casca a amostra que apresentou os picos com menor intensidade. Os padrões observados indicam que a farinha de arroz e a mesclas F10 e F20 avaliadas neste estudo apresentam o amido do tipo A, mais comum em cereais, e a FP apresenta o amido do tipo C, que consiste em uma mistura de padrões do tipo A e B e está presente especialmente em sementes e raízes (VAN SOEST; VLIAGENTHART, 1997). Costa *et al.* (2013) avaliaram quatro amostras de amido de

pinhão provenientes de árvores diferentes e obtiveram perfis de difratogramas similares, com picos aparentes em 15° , 17° e 23° (2θ).

Os valores de IC obtidos foram 29,04, 31,35, 33,39 e 27,85% para FA, F10, F20 e FP, respectivamente. Os resultados apontam que combinação de FA e FP nessas concentrações aumentam a cristalinidade relativa do amido das farinhas, sendo possível observar uma relação direta entre a proporção da adição de FP em FA com o aumento do IC. Dentre os valores encontrados, F20 foi a amostra que apresentou o maior IC (seguida de F10) e FP apresentou o menor valor. Estes valores se aproximam dos encontrados por outros autores ao estudarem amidos nativos de arroz e pinhão. Zhu *et al.* (2023) determinaram a cristalinidade relativa de seis exemplares de arroz do tipo japônica, índica e híbrido japônica-índica e obtiveram valores de cristalinidade relativa entre 26,6 e 31,9% para as amostras frescas. Em outro estudo, Zortéa-Guidolin *et al.* (2017) determinaram a cristalinidade relativa de sete amostras de amido de pinhão nativo e os resultados foram próximos, ficando entre 26,37 e 30,46%.

Os resultados obtidos para esta análise também corroboram com o resultado observado na análise de DSC. Os cristais do tipo A, que aparecem majoritariamente em FA, F10 e F20 e apresentam maior cristalinidade relativa, possuem uma organização interna mais regular, o que lhes confere uma maior estabilidade térmica e, conseqüentemente, uma maior resistência à gelatinização, demandando uma maior energia para o processo do que os cristais do tipo B, que são menos organizados e apresentam menor estabilidade térmica (KUMAR; KHATKAR, 2017). A farinha de pinhão com casca apresenta uma mistura de cristais A e B, portanto, a presença de cristais do tipo B aliado à presença elevada de fibras pode ter resultado no menor valor de ΔH_{gel} evidenciado para amostra.

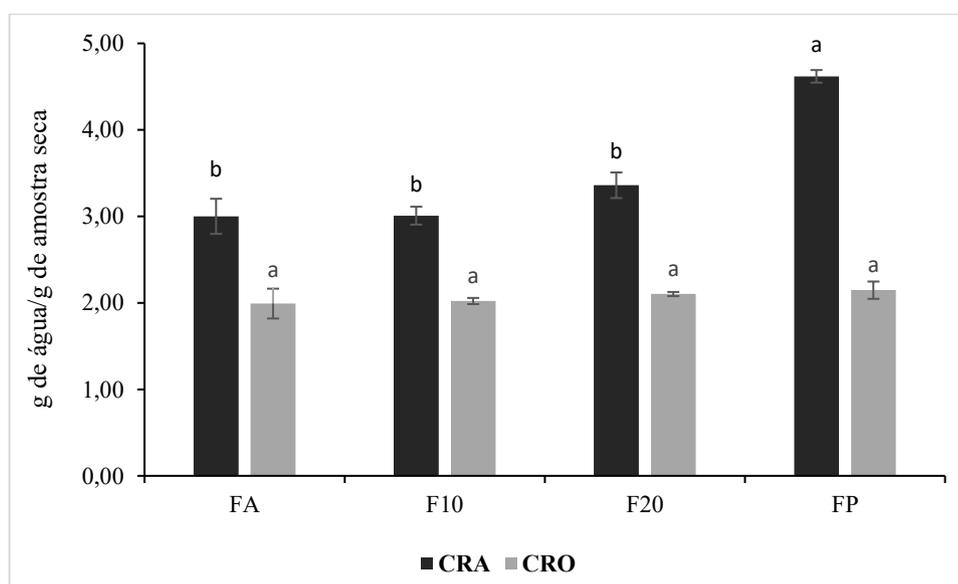
5.4.4 Capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de retenção de óleo (CRO)

Os dados referentes à capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de retenção de óleo (CRO) estão apresentados na Figura 12. Em relação à CRA, a farinha de arroz e as mesclas F10 e F20 não diferiram entre si ($p > 0,05$), demonstrando que apesar do acréscimo de farinha de pinhão com casca em 20% promover uma maior CRA comparado à FA, este não foi consideravelmente significativo. Quanto à capacidade de retenção de óleo (CRO), todas as farinhas apresentaram o mesmo comportamento ($p > 0,05$) e foram obtidos os seguintes valores: FA: 1,99; F10: 2,02; F20: 2,10; FP: 2,15 g de água/g de amostra seca.

De acordo com Elleuch *et al.* (2011), a CRA da matéria-prima é relevante tanto da perspectiva fisiológica, uma vez que fibras com alto potencial de hidratação podem facilitar o fluxo intestinal e diminuir a taxa de absorção de nutrientes (colaborando para o controle

glicêmico), como também para as propriedades tecnológicas, onde matérias-primas com alto CRA podem ser empregadas para a aprimorar características como viscosidade, textura, propriedades sensoriais e o prazo de validade do produto final. Os valores obtidos para FA (3,00 g de água/g de amostra seca), F10 (3,01 g de água/g de amostra seca) e F20 (3,36 g de água/g de amostra seca) foram superiores aos encontrados por Machado (2016), que avaliou a CRA de seis amostras de farinha de arroz retidas em diferentes malhas e obteve valores entre 1,52 e 1,91, potencializando a utilização das mesclas em produtos alimentícios com o intuito de melhorar as características tecnológicas destes e promover sensação de saciedade ao consumidor.

Figura 12 – Capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de retenção de óleo (CRO) das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.



Fonte: Elaborado pela autora (2023). Os valores foram expressos em base seca, como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras para o mesmo método.

Para FP, o valor encontrado para CRA (4,62 g de água/g de amostra seca) foi superior às demais mesclas ($p < 0,05$), sendo superior também ao valor encontrado por Castrillon (2022) em outro estudo sobre a farinha de pinhão com casca (3,55 g/g). A autora também avaliou a capacidade de absorção de óleo desta farinha, obtendo o valor de 2,40 g/g, próximo ao relatado neste estudo. A CRO está associada à capacidade de sítios apolares das cadeias de proteínas aprisionarem óleo em materiais alimentícios, de modo que tanto a quantidade quanto a natureza das proteínas influenciam nesta propriedade (RAVI; SUSHELAMMA, 2005), sendo relevante a sua determinação para o desenvolvimento de novos produtos, em especial os de panificação,

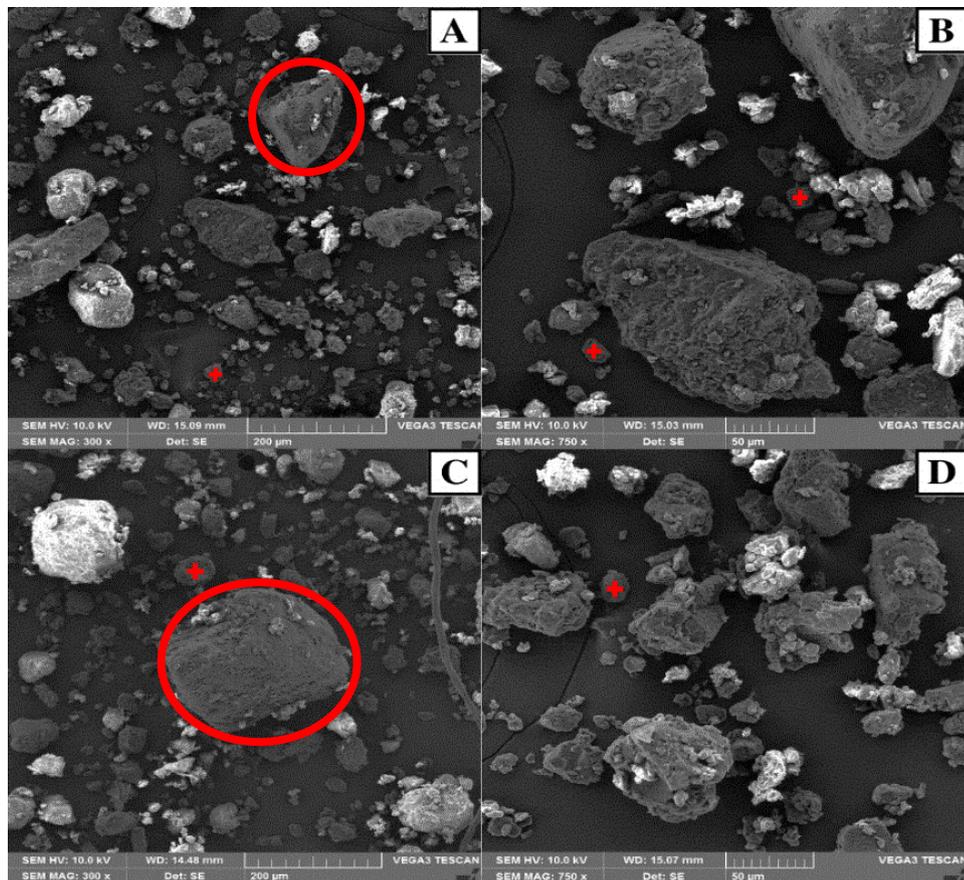
já que interfere na estabilidade de armazenamento, contribuindo para a adição de sabores e surgimento de ranço (FALADE; KOLAWOLE, 2012).

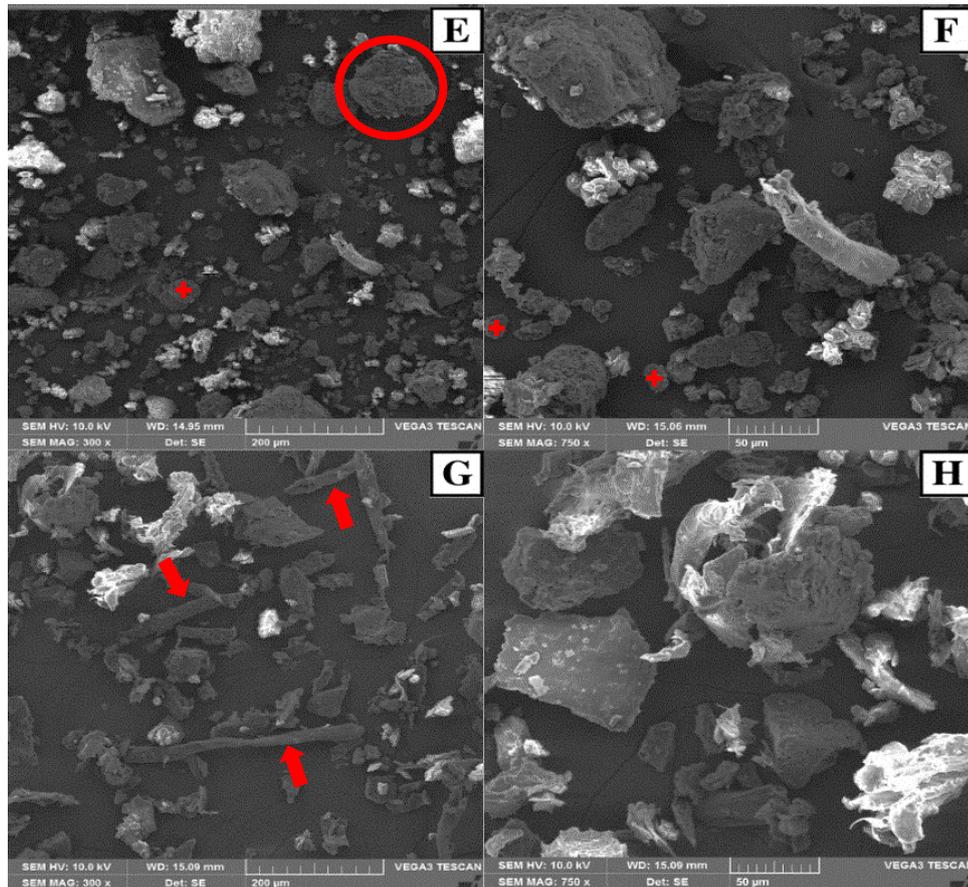
Os resultados observados favorecem a utilização das mesclas F10 e F20 na elaboração desses produtos, uma vez que o elevado teor de fibras obtido promove a estas farinhas uma alta capacidade de hidratação, além da presença considerável de componentes de ligação de natureza oleosa, que podem atuar na melhora das propriedades tecnológicas, como textura e volume específico, que normalmente apresentam problemas durante a elaboração de produtos isentos de glúten.

5.4.5. Microestrutura eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das farinhas e mesclas obtidas por meio da análise de microestrutura eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Micrografias das farinhas e mesclas de farinha de arroz e farinha de pinhão com casca.





Fonte: Elaborado pela autora (2023). Em A e B: Farinha de arroz (FA) (300x e 750x); C e D: F10 (10 g FP/90 g FA) (300x e 750x); E e F: F20 (20 g FP/80 g FA) (300x e 750x); G e H: Farinha de pinhão com casca (FP) (300x e 750x).

As micrografias revelaram a morfologia das farinhas, indicando partículas distintas e com tamanhos variados em todas as amostras. De modo geral, a farinha de arroz (FA) e as mesclas F10 e F20 não apresentaram diferença em relação ao padrão morfológico apresentado, podendo-se observar os componentes de sua estrutura predominantemente íntegros, em sua grande maioria com formato arredondado ou oval (sinalizados na imagem pela cruz, símbolo \oplus), característico do amido, bem como componentes aglomerados (amido, proteína e fibra) em partículas maiores (sinalizadas na imagem pelo círculo, símbolo \odot).

Além dos componentes agregados, a farinha de pinhão com casca (FP) apresentou partículas com formatos mais distintos e menos íntegros que a farinha de arroz e as mesclas. Isso pode ser justificado pelo processo de moagem, bem como componentes de maior comprimento e de estrutura folhosa e ondulada, característica da fibra (sinalizadas na imagem pela seta, símbolo \rightarrow). De acordo com Zhou *et al.* (2021), a composição, as características morfológicas e a estrutura dos grânulos de amido são influenciadas pela origem, cultivo e condições de processamento, resultando em propriedades distintas que geram aplicações variadas para a farinha.

5.5 MUFFINS: COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Os resultados referentes à composição centesimal dos muffins estão apresentados na Tabela 7. Não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) entre os teores de umidade e lipídios das amostras.

Tabela 7 – Composição centesimal dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.

Parâmetros	Amostras		
	MC	MP10	MP20
Atividade de água (a_w)	0,85 ± 0,01 ^a	0,82 ± 0,01 ^b	0,85 ± 0,00 ^a
Umidade (%)	26,18 ± 0,64 ^a	23,91 ± 1,86 ^a	23,55 ± 1,26 ^a
Cinzas (%)	0,89 ± 0,03 ^b	0,80 ± 0,03 ^c	1,08 ± 0,00 ^a
Proteínas (%)	5,66 ± 0,09 ^a	5,40 ± 0,08 ^b	5,19 ± 0,04 ^c
Lipídios (%)	10,20 ± 0,41 ^a	11,00 ± 0,01 ^a	11,00 ± 0,00 ^a
Fibras (%)	1,27 ± 0,51 ^b	2,67 ± 0,56 ^b	7,04 ± 0,42 ^a
Carboidratos (%)	55,84 ± 0,43 ^a	56,19 ± 1,66 ^a	52,11 ± 1,56 ^b
Valor energético (kcal/g)	337,43 ± 2,42 ^{ab}	345,65 ± 6,97 ^a	328,49 ± 6,21 ^b

MC: Muffin sem adição de farinha de pinhão com casca (controle; 0%); MP10: Muffin com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); MP20: Muffin com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA). Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras.

Em relação à atividade de água (a_w), MC e MP20 não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si, tendo MP10 diferido de ambas. Os resultados encontrados estão em concordância com a literatura para muffins isentos de glúten. Ferreira *et al.* (2021) observaram valores de a_w que variaram de 0,81 a 0,85 para muffins sem glúten adicionados de espinafre e isentos de lactose. Dados semelhantes foram encontrados por Oliveira *et al.* (2020) para muffins sem glúten adicionados de linhaça e mucilagem de inhame, que obtiveram a_w entre 0,79 e 0,85. Bastos (2018) afirma que valores de a_w superiores a 0,8 podem indicar uma possível instabilidade em muffins, apontando a necessidade de adição de conservantes para maior vida de prateleira deste produto.

Para cinzas, todas as amostras diferiram entre si ($p < 0,05$). O muffin contendo 10% de farinha de pinhão com casca apresentou valor inferior ao encontrado para o muffin controle. Em contrapartida, MP20 apresentou um aumento de 21,3% no teor de cinzas em relação à amostra controle. Ressalta-se que o aumento no teor de cinzas para muffins sem glúten elaborados com farinhas alternativas já foi registrado na literatura. Bhatt *et al.* (2021), ao

desenvolverem muffins sem glúten com substituição parcial de farinha de arroz preto por farinha de amaranto em diferentes concentrações observaram um acréscimo no teor de cinzas para a formulação contendo 20% da farinha adicionada.

O resultado observado para proteínas também está de acordo com o evidenciado para as farinhas e mesclas, no qual todas as amostras apresentaram diferença dos valores ($p < 0,05$). De modo geral, produtos isentos de glúten apresentam baixo teor de proteínas comparados aos produtos elaborados com farinha de trigo (MIRANDA *et al.*, 2014; CORNICELLI *et al.*, 2018). Entretanto, apesar da diminuição no teor de proteínas equivalente ao acréscimo de FP nas formulações de muffins desenvolvidos neste estudo, estes ainda apresentaram valores acima da média de 4,78% encontrada por Belorio e Gomez (2020) ao avaliarem 31 bolos comerciais do tipo muffin sem glúten, incluindo “magdalenas” (muffins espanhóis) e muffins comercializados em outros países.

De acordo com a Instrução Normativa - IN N° 75, de 8 de outubro de 2020 da ANVISA, para ser considerado fonte de proteínas um produto deve conter no mínimo 5 g/100g de proteínas, e, a proteína deve apresentar determinadas quantidades de aminoácidos essenciais já pré-estabelecidas. Pelo teor apresentado, todas as amostras de muffins elaboradas neste estudo podem ser classificadas como fonte de proteínas, entretanto, faz-se necessário uma análise específica para quantificação de aminoácidos para validar esta afirmação. Seguindo a mesma legislação, os muffins contendo 10 e 20% de farinha de pinhão com casca apresentaram teor suficiente de fibras para serem denominados como fonte de fibras. Ainda, a amostra MP20 pode ser considerada com alto conteúdo de fibras por possuir teor superior a 5 g/100 g, valor mínimo estabelecido pela ANVISA (BRASIL, 2020).

O alto teor de fibras alimentares encontrado nos muffins pode auxiliar na manutenção do organismo, promovendo efeitos benéficos para a saúde do consumidor. Como relatado por Gulate, Gómez e Rossel (2012), a natureza das fibras pode afetar a hidrólise do amido de bolos sem glúten, corroborando para uma diminuição do índice glicêmico. Além disso, um elevador teor de fibras pode conferir maior tempo de prateleira, devido as suas propriedades de retenção de água que retardam a perda de umidade e conseqüentemente o aumento da dureza em produtos de panificação (LEBESI; TZIA, 2011). Nesse sentido, testes de armazenamento dos muffins desenvolvidos neste estudo devem ser realizados para validar essas afirmativas.

Em relação aos carboidratos totais, a amostra MP20 diferiu das demais amostras ($p < 0,05$). Quanto ao valor energético, MP10 e MP20 diferiram entre si ($p < 0,05$), no entanto, ambas não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$) da amostra controle (MC). Nos dois casos mencionados, o muffin contendo a maior substituição de FA por FP apresentou o menor valor, o que se assemelha ao dado obtido no estudo realizado por Mahmoud e Mehder (2022),

onde muffins desenvolvidos com substituição de farinha de aveia por farinha de abóbora em 15% também apresentaram teores menores de carboidratos e calorias em relação à amostra controle. Ainda com relação a este estudo, o muffin elaborado com farinha de abóbora também apresentou maior conteúdo de fibras e cinzas comparado à amostra controle. Esse comportamento também foi evidenciado para MP20, podendo justificar assim o menor teor de carboidratos totais e conseqüentemente menor valor calórico encontrados para estas amostras, dado que o primeiro parâmetro foi obtido por cálculo de diferença.

Diante do exposto, em relação ao aspecto nutricional, foi possível observar que a incorporação de 20% de FP na formulação de muffins sem glúten melhorou a qualidade do produto, pois elevou significativamente o teor de fibras e cinzas, ao mesmo tempo que não alterou o conteúdo de umidade e lipídios, e promoveu um menor teor de carboidratos e valor calórico ao produto.

5.6 MUFFINS: COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE *IN VITRO*

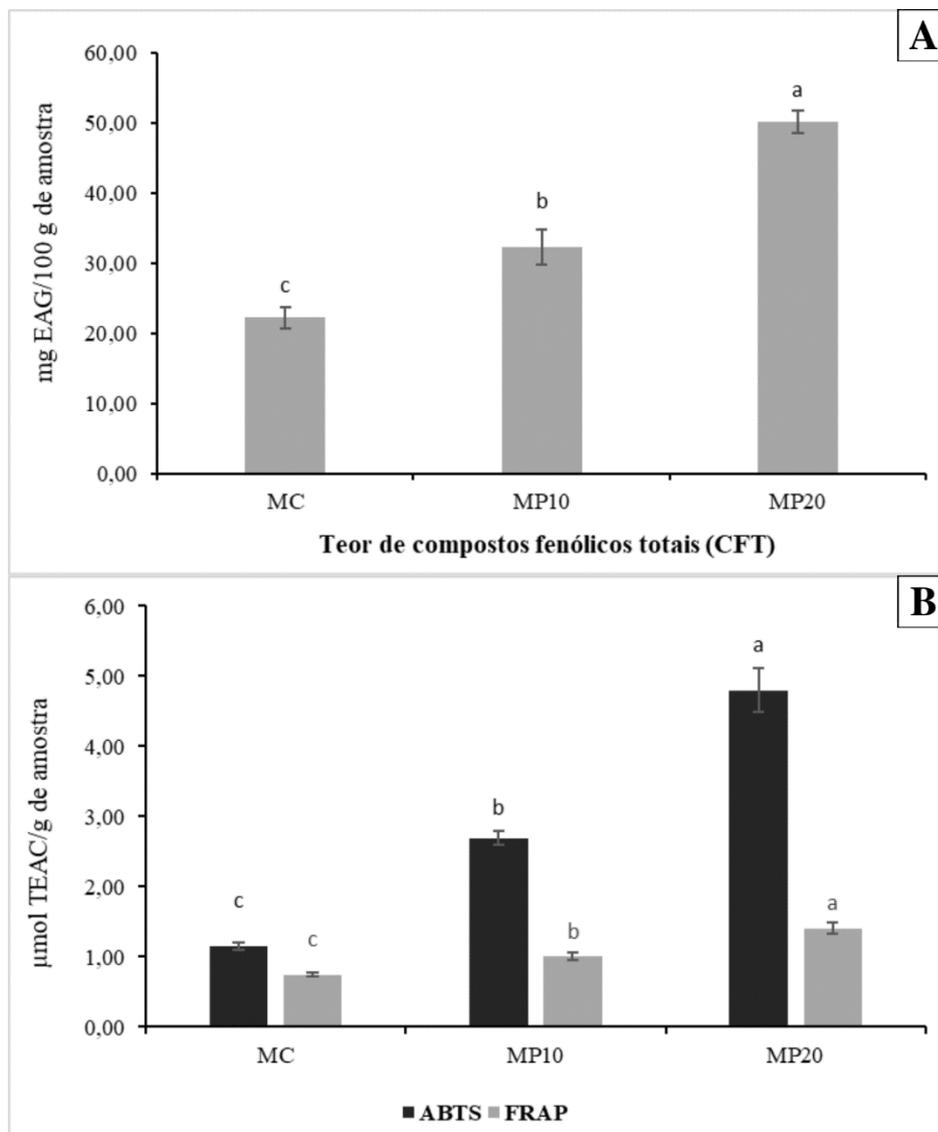
O teor de compostos fenólicos totais (CFT) e a atividade antioxidante *in vitro* dos muffins estão apresentados na Figura 14. Em todos os parâmetros avaliados as amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si.

Os valores observados para compostos fenólicos totais variaram de 22,23 mg EAG/100g (MC) a 50,12 mg EAG/100g (MP20). Como esperado, a amostra que apresentou o maior teor foi MP20, seguida de MP10 (32,37 mg EAG/100g) e da amostra controle (MC), devido ao maior conteúdo de compostos fenólicos presentes na farinha de pinhão com casca em relação à farinha de arroz. O efeito observado é semelhante aos relatos encontrados na literatura para outros produtos desenvolvidos com frações do pinhão, os quais também revelaram um aumento no teor desses compostos correspondente à quantidade da fração adicionada (BARROS *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2020).

Com relação à atividade antioxidante, para o método ABTS•+ os muffins apresentaram valores entre 1,15 (MC) e 4,80 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra (MP20). Para o método FRAP, os valores se apresentaram mais baixos, entre 0,75 (MC) e 1,41 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra (MP20). Em ambos os casos, a amostra que possui maior concentração de farinha de pinhão com casca (MP20), apresentou a maior capacidade antioxidante, seguida de MP10 (ABTS: 2,69 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra; FRAP: 1,00 $\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra) e da amostra controle (MC), sendo possível verificar diferença ($p < 0,05$) entre as amostras pelos dois métodos. O resultado obtido revela um comportamento semelhante para as amostras em ambas as técnicas, com maior poder

de eliminação do radical ABTS•+ para os muffins em comparação com o método FRAP, bem como a permanência da capacidade antioxidante verificada na farinha de pinhão com casca nos produtos após o processamento.

Figura 14 – Teor de compostos fenólicos totais (A) e capacidade antioxidante *in vitro* (B) dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.



Fonte: Elaborado pela autora (2023). Os valores foram expressos em base úmida, como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras ($p < 0,05$) para o mesmo método.

Daudt *et al.* (2017) desenvolveram filmes comestíveis à base de farinha de amêndoa de pinhão com incorporação da casca da semente em cinco concentrações (0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%). Os autores constataram que a casca interferiu diretamente no teor de compostos fenólicos totais dos filmes, observando valores de 0,28 mg EAG/g para a amostra controle (0% de casca) e 2,09 mg EAG/g para a amostra contendo a maior concentração de casca. Em outro

estudo, Barros *et al.* (2020) avaliaram a ação antioxidante da farinha de pinhão sem casca em biscoitos do tipo cookie por meio dos métodos DPPH e FRAP. Os autores verificaram que a capacidade antioxidante observada para a farinha permaneceu nos biscoitos para ambos os ensaios, obtendo valores de 26,99 $\mu\text{mol TEAC/g}$; para DPPH e 39,06 $\mu\text{mol TEAC/g}$ para FRAP na amostra contendo 100% de farinha de amêndoa de pinhão, comprovando o potencial bioativo dessa farinha.

Por meio dos resultados obtidos, pode-se dizer que a farinha de pinhão com casca se apresenta como um produto adequado para recuperação de compostos fenólicos, assim como para incorporação em outros produtos com intuito de enriquecê-los nutricionalmente, uma vez que os muffins elaborados com 10 e 20% dessa farinha apresentaram elevado teor de compostos fenólicos e elevada capacidade antioxidante.

5.7 MUFFINS: PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Na Tabela 8 estão apresentados os dados referentes ao perfil fenólico dos muffins. Um total de 35 compostos fenólicos foram analisados, e somente 7 compostos fenólicos foram efetivamente identificados nos muffins, dentre eles os taninos condensados e os flavonoides. Cabe ressaltar que não foram encontrados na literatura estudos envolvendo o perfil fenólico de outros produtos elaborados à base de farinha de pinhão para efeito comparativo.

Tabela 8 – Perfil fenólico dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.

Compostos fenólicos ($\mu\text{g/g}$)	Amostras		
	MC	MP10	MP20
3.4-DHB (ácido 3,4-dihidroxibenzoico)	0,53 \pm 0,04 ^c	1,79 \pm 0,08 ^b	3,13 \pm 0,14 ^s
Ácido sináptico	0,64 \pm 0,01 ^a	0,62 \pm 0,00 ^b	0,62 \pm 0,00 ^b
Ácido ferúlico	1,09 \pm 0,05 ^a	0,80 \pm 0,04 ^b	0,79 \pm 0,02 ^b
(+)-Catequina	<LQ	3,59 \pm 0,16 ^b	6,11 \pm 0,29 ^a
Cumarina	0,58 \pm 0,08	<LQ	<LQ
(-)-Epicatequina	<LQ	3,61 \pm 0,26 ^b	6,42 \pm 0,51 ^a
Quercetina	<LQ	2,84 \pm 0,12 ^b	5,05 \pm 0,38 ^a

MC: Muffin sem adição de farinha de pinhão com casca (controle; 0%); MP10: Muffin com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); MP20: Muffin com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA). <LQ: Abaixo do limite de quantificação (50 $\mu\text{g/L}$). Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Quatro compostos foram identificados no muffin controle (MC), sendo o ácido ferúlico o composto encontrado em maior quantidade, representando 38% dos fenólicos totais da amostra, seguido do ácido sináptico, representando 22,5%. A presença desse ácido hidroxicinâmico já era esperada, uma vez que o mesmo já foi descrito como principal ácido fenólico do arroz e a sua presença já foi relatada em grande quantidade em outros produtos de panificação sem glúten à base desse cereal (DRAKULA *et al.*, 2021).

Com relação às amostras elaboradas com farinha de pinhão com casca (FP), foram identificados 7 compostos fenólicos, sendo a (-)-epicatequina o composto majoritário, seguido da (+)-catequina e da quercetina. Foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre esses compostos, assim como para o 3,4-DHB (ácido 3,4-dihidroxibenzoico) entre as amostras MP10 e MP20. Em ambos os casos, a amostra contendo maior concentração de FP apresentou o maior teor de compostos fenólicos. Dessa forma, pode-se constatar que o mesmo comportamento evidenciado para as mesclas de farinha permaneceu nos muffins após o seu processamento, indicando que quanto maior o teor de FP nas formulações, maior será o teor desses fenólicos nos produtos.

Para a amostra MP20, a (-)-epicatequina representou 29% dos fenólicos totais, seguida da (+)-catequina (28,8%) e da quercetina (22,8%). Em MP10, os mesmos compostos representaram 27,2, 27 e 21,4% dos fenólicos totais da amostra, respectivamente. A partir dos dados obtidos, foi possível verificar um aumento entre 70 e 77% destes compostos fenólicos predominantes na amostra que possui o dobro de FP. Este fato favorece a incorporação de FP nos muffins com o intuito de melhorar o potencial fenólico dos mesmos, sendo que a catequina e seus derivados já foram descritos com diversas atividades biológicas, como atividade antibacteriana, anticancerígena, antifúngica, anti-inflamatória, antimutagênica, antiproliferativa, antiviral, anticatarata, anti-hipercolesterolêmica e antioxidante (GADKARI; BALARAMAN, 2015). Além disso, a adição de (-)-epicatequina e quercetina em produtos de panificação também já foi citada como benéfica para a saúde de pacientes com parâmetros bioquímicos alterados (colesterol total, colesterol-LDL, triglicerídeos e glicose plasmática), que possuem relação com a síndrome metabólica (LEYVA-SOTO *et al.*, 2021).

5.8 MUFFINS: PROPRIEDADES FÍSICAS

Os resultados referentes às propriedades físicas dos muffins estão apresentados na Tabela 9. Com relação ao parâmetro diâmetro (mm), as amostras não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si. Quanto ao rendimento do processo, as amostras MP10 e MP20 apresentaram menor valor ($p < 0,05$) em relação à amostra controle (MC). Os teores de umidade

obtidos para os muffins podem explicar essa diminuição no rendimento, visto que este parâmetro é inversamente proporcional à perda de peso do produto, que por sua vez é estabelecida como a quantidade de água liberada da massa durante o cozimento (MARCHETTI; CALIFANO; ANDRÉS, 2018; GRASSO; LIU; METHVEN, 2020). Apesar dessa ligeira diminuição, ambas as amostras exibiram um rendimento consideravelmente elevado (acima de 93%), com valores superiores aos encontrados por Marchetti, Acunã e Andrés (2021) (88,6 - 89,7%) para muffins isentos de glúten elaborados com farinha de casca de nozes em duas concentrações (20 e 30%).

Tabela 9 – Parâmetros físicos dos muffins sem glúten incorporados com farinha de pinhão com casca.

Parâmetros	Amostras		
	MC	MP10	MP20
Rendimento (g/100 g)	95,50 ± 0,74 ^a	93,95 ± 0,54 ^b	93,35 ± 1,05 ^b
Altura (mm)	47,68 ± 1,06 ^b	45,80 ± 0,70 ^c	50,23 ± 0,19 ^a
Diâmetro (mm)	63,34 ± 1,31 ^a	62,47 ± 0,31 ^a	62,77 ± 0,49 ^a
Volume específico (cm ³ /g)	1,77 ± 0,01 ^c	1,81 ± 0,01 ^b	1,89 ± 0,01 ^a
Dureza (g)	1614,84 ± 29,44 ^a	1607,61 ± 15,84 ^a	1174,37 ± 45,04 ^b
Elasticidade (%)	35,67 ± 1,02 ^b	39,87 ± 6,34 ^b	50,60 ± 1,84 ^a
Cor (crosta)			
<i>L</i> [*]	78,37 ± 0,88 ^a	59,46 ± 0,26 ^b	55,30 ± 0,41 ^c
<i>a</i> [*]	4,34 ± 0,06 ^c	8,27 ± 0,09 ^b	10,43 ± 0,01 ^a
<i>b</i> [*]	25,65 ± 0,12 ^a	18,66 ± 0,12 ^c	20,34 ± 0,11 ^b
Cor (miolo)			
<i>L</i> [*]	74,20 ± 0,18 ^a	63,99 ± 0,38 ^b	50,49 ± 0,28 ^c
<i>a</i> [*]	1,89 ± 0,03 ^c	7,49 ± 0,05 ^b	10,83 ± 0,01 ^a
<i>b</i> [*]	18,65 ± 0,11 ^a	13,74 ± 0,07 ^c	14,82 ± 0,09 ^b

Fonte: Elaborado pela autora (2023). MC: Muffin sem adição de farinha de pinhão com casca (controle; 0%); MP10: Muffin com 10% de farinha de pinhão com casca (10 g FP/90 g FA); MP20: Muffin com 20% de farinha de pinhão com casca (20 g FP/80 g FA). Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras.

Para os parâmetros altura e volume específico, a amostra MP20 apresentou valores superiores ($p < 0,05$) aos encontrados para o muffin elaborado apenas com farinha de arroz. O resultado indica que a incorporação de farinha de pinhão com casca (FP) em 20% melhorou o

desenvolvimento da massa durante o batimento, favorecendo uma maior aeração e consequentemente maior expansão do miolo, possibilitando a formação de alvéolos maiores que proporcionaram maior volume e altura (MARTÍNEZ-CERVERA *et al.*, 2012). Os valores de volume específico corroboram com os encontrados por Bhinder, Singh e Kaur (2022) (1,88 – 2,12 ml/g) para muffins sem glúten à base de farinha de arroz elaborados com 20 e 40% de farinha de trigo sarraceno (TBW). Os autores também constataram efeito semelhante ao observado para os muffins elaborados com FP, uma vez que o aumento da incorporação de TBW também aumentou o volume específico dos muffins.

Os resultados observados para dureza e elasticidade, parâmetros referentes à textura, colaboram com os resultados citados acima. De acordo com a literatura, produtos com maior volume específico foram caracterizados como mais macios e consequentemente menos duros/firmes (CONTINI, 2020). Assim, pode-se dizer que a incorporação de farinha de pinhão com casca melhorou a textura dos muffins, sendo este fato justificado pela amostra contendo 20% de FP, em que uma diminuição de aproximadamente 27% ($p < 0,05$) para o parâmetro dureza foi observada, apresentando-se assim como a amostra mais macia. Os valores obtidos estão abaixo dos relatados por Rodríguez *et al.* (2022), que desenvolveram muffins sem glúten elaborados com dois tipos de fibras dietéticas cítricas e apresentaram valores de dureza entre 1757,99 e 2531,75 g, ambos os produtos também assados em forno convencional.

Aliado ao aumento da maciez, a incorporação de 20% de farinha de pinhão com casca na formulação dos muffins resultou em um aumento da elasticidade do produto, que corresponde à recuperação elástica do muffin após a retirada da força compressiva aplicada (BHINDER; SINGH; KAUR, 2022). Para este parâmetro, a melhora observada foi de aproximadamente 42% para MP20, a qual diferiu ($p < 0,05$) das demais amostras. Tendência semelhante foi observada por Marchetti, Acuña e Andrés (2021), constatando que os muffins elaborados com farinha de casca de nozes em 20 e 30% foram mais elásticos que a amostra controle elaborada apenas com farinha de arroz. Em contrapartida, Martínez-Cervera *et al.* (2012) concluíram que os valores de elasticidade caíram significativamente à medida que a sacarose foi substituída por sucralose/polidextrose, originando muffins com miolo mais compacto. De acordo com Shevkani e Singh (2014), altos valores de elasticidade são desejados em muffins de boa qualidade, com miolo macio, fresco e bem arejado.

Com relação à cor, foi possível perceber uma diminuição considerável da luminosidade atrelada a um aumento da vermelhidão na crosta dos muffins à medida que a farinha de pinhão com casca foi incorporada, apontando uma tendência ao escurecimento no qual a amostra MP20 se mostrou a mais escura ($p < 0,05$). A cor do miolo também foi afetada, onde novamente foi observada uma diminuição do parâmetro L^* e um aumento significativo do parâmetro a^* ,

proporcional ao visualizado para a crosta. Além disso, ocorreu uma diminuição da cor amarela (parâmetro b^*) em relação à amostra controle tanto na crosta quanto no miolo, com destaque para MP10 que se apresentou como a menos amarelada ($p < 0,05$), revelando que a incorporação de FP a partir de 20% aumentou a intensidade da cor amarela.

A tonalidade mais escura observada para os muffins acrescidos de farinha de pinhão com casca se deve principalmente à presença da casca da semente na composição da farinha integral. O resultado observado é descrito por alguns autores como positivo do ponto de vista do consumidor. De acordo Moreno *et al.* (2015), os consumidores associam produtos de padaria mais escuros a produtos que trazem benefícios à saúde. Walker *et al.* (2014) apontam que o comportamento observado para os muffins desenvolvidos com farinha é característico de produtos ricos em fibras, os quais os consumidores interpretam como mais saudáveis.

Os resultados obtidos demonstram que os muffins elaborados com farinha de pinhão com casca apresentaram qualidade tecnológica desejável, exibindo um bom rendimento, aumento do volume específico, maciez e elasticidade. Dessa forma, testes sensoriais devem ser realizados em pesquisas futuras para comprovar esta afirmativa e colaborar com os dados observados.

6. CONCLUSÃO

Este estudo relatou pela primeira vez a elaboração de muffins a partir de farinha de pinhão com casca (amêndoa + casca), a qual foi incorporada na farinha de arroz em diferentes concentrações (10 e 20%) para a elaboração de um produto de panificação sem glúten. As mesclas elaboradas com farinha de pinhão com casca (F10 e F20) se apresentaram como fontes de carboidratos e fibras, especialmente a mescla elaborada com a maior concentração de farinha de pinhão com casca (F20). A presença de farinha de pinhão com casca (FP) acarretou no aumento do conteúdo de compostos fenólicos e, conseqüentemente na capacidade antioxidante das amostras. Em relação ao perfil de compostos fenólicos, as mesclas exibiram o mesmo padrão observado para FP, tendo a epicatequina, a (+)-catequina e a quercetina como compostos majoritários.

A caracterização das propriedades reológicas, tecnológicas e estruturais das farinhas evidenciaram alterações nos parâmetros de viscosidade e índice de cristalinidade das mesclas com a incorporação de FP em diferentes concentrações. Além disso, as mesclas e a FP apresentaram uma boa capacidade de retenção de água e óleo. Os resultados indicam que a farinha de pinhão com casca pode ser uma alternativa para elevar o teor de fibras e o conteúdo fenólico, além de melhorar as características funcionais tanto de farinhas incorporadas como de produtos alimentícios, sendo essa última afirmativa confirmada a partir dos dados obtidos para os muffins de pinhão.

O estudo viabilizou a incorporação da farinha de pinhão com casca na elaboração de muffins, os quais se apresentaram como fonte de fibras, agregando valor nutricional ao produto. O alto conteúdo de fibras pode afetar a hidrólise do amido, corroborando para uma diminuição do índice glicêmico, além de conferir maior tempo de prateleira aos muffins, devido as suas propriedades de retenção de água. Nesse sentido, as análises de digestibilidade do amido, determinação do índice glicêmico e testes de armazenamento devem ser realizados em estudos futuros para validar essas afirmativas.

Os muffins apresentaram considerável teor de compostos fenólicos, sendo a amostra MP20 a que apresentou o maior teor. O mesmo comportamento foi observado para atividade antioxidante e para o perfil fenólico, no qual novamente a epicatequina, a (+)-catequina e a quercetina foram identificados como compostos majoritários em ambos os muffins elaborados com FP, seguindo o padrão observado para as farinhas.

Ainda, os muffins acrescidos de farinha de pinhão com casca apresentaram qualidade tecnológica desejável, exibindo um bom rendimento (acima de 93%), aumento do volume específico, altura, maciez, elasticidade e tonalidade mais escura, especialmente a amostra

MP20, a qual possui maior concentração de FP em sua composição. Os resultados indicam que a incorporação de FP favoreceu o desenvolvimento da massa durante o batimento, contribuindo para uma maior aeração e expansão do miolo, e colaborando para a obtenção de um miolo macio, fresco e arejado, melhorando assim a textura dos muffins. Nesse sentido, testes sensoriais devem ser realizados em pesquisas futuras para comprovar esta afirmativa e colaborar com os dados observados.

Dessa forma, a utilização da casca para a produção da farinha de pinhão pode estimular o uso integral, sustentável e circular da semente de *Araucaria angustifolia*, auxiliando na preservação da espécie e evitando o descarte de resíduos sólidos no meio ambiente. Além disso, a farinha elaborada agrega valor nutricional a produtos alimentícios, tornando possível a expansão das aplicações do pinhão na indústria de alimentos. Essa abordagem permite a valorização de uma matéria-prima que é utilizada majoritariamente de forma sazonal, com foco na amêndoa. A possibilidade de agregar valor a um resíduo que apresenta elevado volume de produção abre novas oportunidades aos produtores, incentivando o desenvolvimento de novos produtos e a diversificação de oferta. Com essa inovação, há um potencial para ampliar o conhecimento sobre o pinhão e aumentar seu consumo em outras regiões do Brasil, permitindo que diferentes públicos tenham acesso aos benefícios nutricionais e tecnológicos da semente.

REFERÊNCIAS

- ADAN, N. *et al.* Local knowledge, use and management of ethnovarieties of *Araucaria angustifolia* (Bert.) Ktze. in the plateau of Santa Catarina, Brazil. **Economic Botany**, v. 70, n. 4, p. 353–364, 2016.
- ALIZADEH-BAHAABADI, G. *et al.* Optimization of gluten-free bread production with low aflatoxin level based on quinoa flour containing xanthan gum and laccase enzyme. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 200, p. 61–76, 2022.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – AACC. **Approved Methods of Analysis**. 10. ed. Saint Paul: AACC International, 2000.
- ANDRADE, F. J. E. **Aplicação da galactomanana das sementes de *Cassia grandis* e da farinha de feijão-fava em bolos esponja e bolos sem-glúten**. 2018. 110 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- ANDREOLI, C. S. *et al.* Avaliação nutricional e consumo alimentar de pacientes com doença celíaca com e sem transgressão alimentar. **Revista de Nutrição**, v. 26, p. 301–311, 2013.
- ANJOS, G. R. V. **Obtenção e caracterização de farinha e amido de pinhão nativos e esterificados com ácido láctico**. 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Departamento Acadêmico de Engenharia e Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.
- AO, Z. *et al.* Starch with a slow digestion property produced by altering its chain length, branch density, and crystalline structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4540–4547, 2007.
- AQUILA, M. E. A.; FERREIRA, A. G. Germinação de sementes escarificadas de *Araucaria angustifolia* em solo. **Ciência e Cultura**, v. 36, n. 9, p. 1583-1589, 1984.
- ARAÚJO, H. M. C.; ARAÚJO, W. M. C. Coeliac disease. Following the diet and eating habits of participating individuals in the Federal District, Brazil. **Appetite**, v. 57, n. 1, p. 105–109, 2011.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST'S - AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Gaithersburg: AOAC International, ed. 18, 2005.
- BAKER, M. G. *et al.* Physical, textural and sensory properties of gluten-free muffins prepared using quinoa flour as a replacement for rice flour. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 113, n. 9, p. A60, 2013.
- BARADA, K. Celiac disease in Middle Eastern and North African countries: A new burden? **World Journal of Gastroenterology**, v. 16, n. 12, p. 1449, 2010.
- BARBOSA, J. Z. *et al.* Elemental composition and nutritional value of *Araucaria angustifolia* seeds from subtropical Brazil. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 1073–1077, 2019.
- BARRETO, A. G. *et al.* Efeito do teor de água na elaboração de biscoitos de pinhão (*Araucaria angustifolia*) por extrusão. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE NUTRIÇÃO ESPECIALIZADA & EXPO SEM GLÚTEN, 5., 2016, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CBAN-Centro Brasileiro de Apoio Nutricional, 2016.

BARROS, L. F. T. *et al.* Muffins adicionados de farinha de feijão de diferentes classes. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, 2018.

BARROS, M. *et al.* Estudo da ação antioxidante da farinha de pinhão em biscoitos tipo cookie. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 3, n. 6, p. 16166–16185, 2020.

BASTOS, T. A. R. **Novas abordagens em nutrição desportiva e alimentos funcionais formulações à base de microalgas**. 2018. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Universidade do Minho, Braga, Cávado, 2018.

BELLO-PÉREZ, L. A. *et al.* isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: a novel starch for application in food industry. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 6, p. 283–291, 2006.

BELORIO, M.; GÓMEZ, M. Gluten-free muffins versus gluten containing muffins: ingredients and nutritional differences. **Trends in Food Science & Technology**, v. 102, p. 249–253, 2020.

BENNION, E. B.; BAMFORD, G. S. T. **The technology of cake making**. 6 ed. Londres: Blackie Academic and Professional, 1997. 421p.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of ‘Antioxidant Power’: The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p.70–76, 1996.

BHATT, S. *et al.* Elucidating the role of amaranth flour in formulation of gluten free black rice muffins and its premix: nutritional, physico-chemical and textural characteristics. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 1, p. 675–685, 2021.

BHINDER, S.; SINGH, N.; KAUR, A. Impact of germination on nutraceutical, functional and gluten free muffin making properties of Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*). **Food Hydrocolloids**, v. 124, p. 107268, 2022.

BICUDO, S. C. W. *et al.* Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 07–12, 2009.

BORGES, J. T. *et al.* Utilização de farinha mista de aveia e trigo na elaboração e bolos. **Boletim Ceppa**, v. 24, n.1, p. 145-162, 2006.

BORGES, C. V. *et al.* Production of gluten free bread with flour and chia seeds (*Salvia hispânica L*). **Food Bioscience**, v. 43, p. 101294, 2021.

BOURNE, M.C. **Food texture and viscosity: concept and measurement**. 2 ed. San Diego: Academic Press, 2002.

BRANCO, C. S. *et al.* Mitochondria and redox homoeostasis as chemotherapeutic targets of *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze in human larynx HEp-2 cancer cells. **Chemico-Biological Interactions**, v. 231, p. 108–118, 2015.

BRANCO, C. S.; RODRIGUES, T. S. Chemical constituents and biological activities of *Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze: A Review. **Journal of Organic & Inorganic Chemistry**, v. 2, n. 1, 2016.

BRAR, P. *et al.* Celiac disease in african-americans. **Digestive Diseases and Sciences**, v. 51, n. 5, p. 1012–1015, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução normativa nº 75, de 8 de outubro de 2020. Estabelece os requisitos técnicos para declaração da rotulagem nutricional nos alimentos embalados. **Diário Oficial da União**: Seção 1, Brasília, DF, p. 113, 8 de outubro de 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 263, de 22 de Setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**: Seção 1, Brasília, DF, p. 368, 22 de setembro 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mapa/ACS, 2009.

BRITO, M. A.; MORATO, P. N.; BENEDETTI, S. Elaboração de muffin de banana sem glúten e com adição de farinha de berinjela. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 10, n. 4, p. 62–72, 2019.

BUSHUK, W. Flour proteins: structure and functionality in dough and bread. **Cereal Foods World**, v. 30, n. 7, p. 447–451, 1985.

BUTTERWORTH, J. *et al.* Factors relating to compliance with a gluten-free diet in patients with coeliac disease: comparison of white Caucasian and South Asian patients. **Clinical Nutrition**, v. 23, n. 5, p. 1127–1134, 2004.

CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, n. 71, p. 30-41, 2001.

CAPELASSI N. A, *et al.* Disponibilidade de alimentos isentos de glúten em supermercados de Maringá-PR. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**. v.3, n. 1, p. 05-10, 2013.

CAPELLA, A. C. V. **Farinha de Pinhão (*Araucária angustifolia*): Composição e Estabilidade do Gel**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CAPELLA, A. C. V.; PENTEADO, P. T. P. S.; BALBI, M. E. Semente de *Araucaria Angustifolia*: aspectos morfológicos e composição química da farinha. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135–142, 2009.

CAPORIZZI, R.; SEVERINI, C.; DEROSI, A. Study of different technological strategies for sugar reduction in muffin addressed for children. **NFS Journal**, v. 23, p. 44–51, 2021.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso de madeira**. Brasília: Embrapa, 1994.

CASTRILLON, R. G. **Aproveitamento integral do pinhão no desenvolvimento de barras de cereal bioativas**. 2022. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2022.

CATASSI, C.; FASANO, A. Celiac disease: **Current Opinion in Gastroenterology**, v. 24, n. 6, p. 687–691, 2008.

CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Bakery Food Manufacture and Quality**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2008, 285 p.

CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L.S. **Tecnologia da panificação**. 2 ed. Barueri: Manole, 2009, 355 p.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 2003, 207 p.

CEREALS & GRAINS ASSOCIATION CONSTITUTION – AACCI. **Approved Methods of Analysis**. 11. ed. Saint Paul: AACCI, 2010.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido** (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas). 1 ed. São Paulo: Fundação Cargill, 2002, 221 p.

CHAKRABORTY, I. *et al.* An insight into the gelatinization properties influencing the modified starches used in food industry: A review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 15, n. 6, p. 1195-1223, 2022.

CLADERA-OLIVERA, F. *et al.* Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process: adsorption isotherms of pinhão flour. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 3, p. 826–843, 2011.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115, n. 3, p. 2245-2252, 2014.

CONFORTI, P. A.; LUPANO, C. E. Comparative Study of the Starch Digestibility of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seed Flour. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 4, p. 192–198, 2008.

CONFORTI, P. A.; LUPANO, C. E. Starch Characterisation of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seeds. **Starch - Stärke**, v. 59, n. 6, p. 284–289, 2007.

CONTINI, G. **Utilização de farinha integral de centeio e farinha integral de feijão para o desenvolvimento de muffins com alto valor nutricional**. 2020. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, 2020.

CONTO, L. C.; MACHADO, A. S. Desenvolvimento de barra de cereais formulada com farinha de pinhão (*Araucaria angustifolia*). In: SEMINÁRIO DE PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO DO IFSC, 4., 2019, Chapecó. **Anais...** Chapecó: SEPEI, 2019.

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

CORNICELLI, M. *et al.* Nutritional composition of gluten-free food versus regular food sold in the Italian market. **Digestive and Liver Disease**, v. 50, n. 12, p. 1305–1308, 2018.

COSTA, A; HELM, C. V.; TAVARES, L. B. B. Obtenção e caracterização de farinha de endosperma e de casca de pinhão para fins alimentícios. In: Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas, 11., 2012, Colombo. **Anais...** Colombo: Embrapa Florestas, 2012.

COSTA, F. J. O. G. *et al.* Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 172–177, 2013.

- COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- CROVELLA, S. *et al.* Speeding up coeliac disease diagnosis in the developing countries. **Digestive and Liver Disease**, v. 39, n. 10, p. 900 – 902, 2007.
- CUNHA, I. P. *et al.* Bioaccessibility of Phenolic Compounds of *Araucaria angustifolia* from Seed Water Extracts during *In Vitro* Simulated Gastrointestinal Conditions. **Food and Nutrition Sciences**, v. 9, n. 10, p. 1137-1146, 2018.
- DAUDT, R. M. *et al.* Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- DAUDT, R. M. *et al.* Development of edible films based on Brazilian pine seed (*Araucaria angustifolia*) flour reinforced with husk powder. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 60–67, 2017.
- DE BOCK, P. *et al.* Impact of tempering process on yield and composition of quinoa flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 140, p. 110808, 2021.
- DRAKULA, S. *et al.* Alteration of phenolics and antioxidant capacity of gluten-free bread by yellow pea flour addition and sourdough fermentation. **Food Bioscience**, v. 44, p. 101424, 2021.
- EL-DRENY, E. G.; EL-HADIDY, G. S. Preparation of functional foods free of gluten for celiac disease patients. **Journal of Sustainable Agricultural Sciences**, v. 46, n. 1, p. 13–24, 2020.
- ELLEUCH, M. *et al.* Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterization, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 411–421, 2011.
- EMBRAPA. **Cultivo de *Araucaria angustifolia***. Multimídia: Banco de Imagens, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3533001/cultivo-de-araucaria-angustifolia> Acesso em: 10 jan 2021.
- ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, n. Suppl. 2, p. 33–50, 1992.
- ESTELLER, M. S. *et al.* Uso de açúcares em produtos panificados. **Food Science and Technology**, v.24, n.4, p. 602–607, 2004.
- ESTELLER, M. S.; AMARAL, R.L.; LANNES, S.C.S. Effect of sugar and fat replacers on the texture of baked goods. **Journal of Texture Studies**, v. 35, n. 4, p. 383 – 393, 2004.
- FALADE, K. O.; KOLAWOLE, T. A. Physical, functional and pasting properties of different maize (*Zea mays*) cultivars as modified by an increase in γ -irradiation doses: Physicochemical properties of irradiate maize. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 4, p. 801–807, 2012.
- FARIAS, A. V. **Caracterização das propriedades do amido da crueira de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) isolado por diferentes métodos de extração**. 2022. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.

- FARRANT, J.M; PAMMENTER, N.W.; BERJAK, P. Germination-associated events and the desiccation sensitivity of recalcitrant seeds — a study on three unrelated species. **Planta**, v. 178, n. 2, p.189-198, 1989.
- FASANO, A.; CATASSI, C. Celiac Disease. **New England Journal of Medicine**, v. 367, n. 25, p. 2419–2426, 2012.
- FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria: Princípios e aplicações na agricultura. In: **Instrumentação em frutas e hortaliças**. 1 ed. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2017.
- FERREIRA, T. H. B. *et al.* Elaboração de muffins adicionados de espinafre e isentos de lactose e glúten. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 9, n. 2, p. 170-177, 2021.
- FOWLER, J. A. P.; BIANCHETTI, A.; ZANON, A. **Conservação de sementes de pinheiro-do-paraná sob diferentes condições de ambientes e embalagens**. Colombo: Embrapa Florestas, 1998, 4p. (Comunicado Técnico 34)
- FRANCO, V. A. *et al.* Propriedades reológicas e composição proximal da farinha de arroz e farinha de batata-doce. **Cientific@ - Multidisciplinary Journal**, v. 5, n. 3, p. 113–124, 2018.
- FREITAS, T. B. *et al.* Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 28–34, 2018.
- FUENTES-ZARAGOZA, E. *et al.* Resistant starch as functional ingredient: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 4, p. 931–942, 2010.
- GADKARI, P. V.; BALARAMAN, M. Catechins: Sources, extraction and encapsulation: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 122–138, 2015.
- GALLAGHER, E.; GORMLLEY, T. R.; ARENDT, E. K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 3-4, p. 143-152, 2004.
- GAMA, T. M. M. T. B. **Estudo comparativo dos aspectos físico-químicos do pinhão nativo e do pinhão proveniente de processos de polinização controlada de *Araucaria angustifolia* e da influência do tratamento térmico**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- GARCIA, V. *et al.* Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, n. 5, p. 1213-1228, 1996.
- GARROTE, J. A. *et al.* Celiac Disease Pathogenesis: The Proinflammatory Cytokine Network. **Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition**, v. 47, n. Suppl. 1, p. S27–S32, 2008.
- GIL, B. V. *et al.* Proximate composition and kinetics drying of sweet pine nuts compared to typical nuts of *Araucaria angustifolia*. **Ciência Rural**, v. 51, n. 4, p. 1–9, 2021.
- GODOY, R. C. B. *et al.* **Processamento de farinhas de pinhão crua e pré-cozida**. Colombo: Embrapa Florestas, 2020. 11p. (Comunicado Técnico 451).
- GOMES, D. S. **Caracterização física, físico-química e reológica da farinha de ervilha e sua influência na elaboração de muffins**. 2018. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2018.

- GÓMEZ, M. *et al.* Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 2, p. 167-173, 2007.
- GONÇALEZ, J. C. *et al.* Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, v. 20, n. 72, p. 47-58, 2001.
- GONÇALVES, C. B. C. D. *et al.* Estudo da prevalência da doença celíaca em crianças e adolescentes com diabetes melito tipo 1: resultado de 10 anos de acompanhamento. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 57, n. 5, p. 375–380, 2013.
- GRASSO, S.; LIU, S.; METHVEN, L. Quality of muffins enriched with upcycled defatted sunflower seed flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 119, p. 108893, 2020.
- GREEN, P. H. R.; CELLIER, C. Celiac Disease. **New England Journal of Medicine**, v. 357, n. 17, p. 1731–1743, 2007.
- GUJRAL, N.; FREEMAN, H. J.; THOMSON, A. B. R. Celiac disease: Prevalence, diagnosis, pathogenesis and treatment. **World Journal of Gastroenterology**, v. 18, n. 42, p. 6036, 2012.
- GULARTE, M. A.; GÓMEZ, M.; ROSELL, C. M. Impact of Legume Flours on Quality and In Vitro Digestibility of Starch and Protein from Gluten-Free Cakes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3142–3150, 2012.
- HALL, N. J.; RUBIN, G.; CHARNOCK, A. Systematic review: adherence to a gluten-free diet in adult patients with coeliac disease. **Alimentary Pharmacology & Therapeutics**, v. 30, n. 4, p. 315–330, 2009.
- HELM, C. V. *et al.* **Produção de farinha de pinhão funcional com compostos bioativos**. Colombo: Embrapa Florestas, 2020, 9p. (Comunicado Técnico 452).
- HICSASMAZ, Z. *et al.* Effect of polydextrose-substitution on the cell structure of the high-ratio cake system. **LWT-Food Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 441-450, 2003.
- HO, L. H. *et al.* Physical and sensory qualities of gluten-free muffin produced from composite rice-pumpkin flour. **International Food Research Journal**, v. 26, n. 3, p. 893-901, 2019.
- HOPKIN, L.; BROADBENT, H.; AHLBORN, G. J. Influence of almond and coconut flours on Ketogenic, Gluten-Free cupcakes. **Food Chemistry: X**, v. 13, p. 100182, 2022.
- HORNUNG, P. S. *et al.* Novel Oxidized and UV-Irradiated *Araucaria angustifolia* Pine Seed Starch for Enhanced Functional Properties. **Starch - Stärke**, v. 71, n. 3–4, p. 1800140, 2019.
- HOSSEINI, S. M. *et al.* Gluten-free products in celiac disease: Nutritional and technological challenges and solutions. **Journal of Research in Medical Sciences: The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 109, 2018.
- HUNTERLAB. **User's manual with universal software versions 3.5**. 1. ed. Reston: HunterLab, 1998.
- IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**: sidra, 2020. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289> Acesso em: 10 jan. 2021.
- IKEDA, M. **Estudo das características reológicas, físico-químicas e sensoriais pela incorporação de farinha de pinhão no preparo de bolos destinados a celíacos**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

IKEDA, M. *et al.* Influence of Brazilian pine seed flour addition on rheological, chemical and sensory properties of gluten-free rice flour cakes. **Ciência Rural**, v. 48, n. 6, 2018.

JIA, C. *et al.* Improvement of hydrocolloid characteristics added to angel food cake by modifying the thermal and physical properties of frozen batter. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 227-232, 2014.

JNAWALI, P.; KUMAR, V.; TANWAR, B. Celiac disease: Overview and considerations for development of gluten-free foods. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, n. 4, p. 169–176, 2016.

JORGE, T. **Caracterização da Farinha da Semente de Pinhão (*Araucária angustifolia*) e Aplicação como Adjunto na Produção de Cerveja**. 2018. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2018.

KAGNOFF, M. F. AGA Institute Medical Position Statement on the Diagnosis and Management of Celiac Disease. **Gastroenterology**, v. 131, n. 6, p. 1977–1980, 2006.

KAMIOKA, G. A.; STEDEFELDT, E.; DOMENE, S. M. Á. Doença Celíaca no município de São Paulo: a disponibilidade de um mercado específico. **Nutrire**, v. 38, n. 3, p. 201–219, 2013.

KAUR, K.; SINGH, G.; SINGH, N. Development and evaluation of gluten free muffins utilizing green banana flour. **Bioved Journal**, v. 28, n. 2, p. 359-365, 2017.

KAUR, M. *et al.* Gluten free biscuits prepared from buckwheat flour by incorporation of various gums: Physicochemical and sensory properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 628–632, 2015.

KAUR, R.; KAUR, M. Microstructural, physicochemical, antioxidant, textural and quality characteristics of wheat muffins as influenced by partial replacement with ground flaxseed. **LWT - Food Science and Technology**, v. 91, p. 278–285, 2018.

KOEHLER, P.; WIESER, H.; KONITZER, K. **Celiac disease and gluten: multidisciplinary challenges and opportunities**. 1 ed. Amsterdam: Academic Press, 2014, 260 p.

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

KUMAR, R.; KHATKAR, B. S. Thermal, pasting and morphological properties of starch granules of wheat (*Triticum aestivum L.*) varieties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, p. 2403-2410, 2017.

LAMACCHIA, C. *et al.* Cereal-Based Gluten-Free Food: How to Reconcile Nutritional and Technological Properties of Wheat Proteins with Safety for Celiac Disease Patients. **Nutrients**, v. 6, n. 2, p. 575–590, 2014.

LANCETTI, R. *et al.* Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) flour obtention: Effect of process conditions on quality attributes and its incorporation in gluten-free muffins. **LWT - Food Science and Technology**, v. 125, p. 109217, 2020.

LEBESI, D. M.; TZIA, C. Effect of the Addition of Different Dietary Fiber and Edible Cereal Bran Sources on the Baking and Sensory Characteristics of Cupcakes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 710–722, 2011.

LEBWOHL, B.; LUDVIGSSON, J. F.; GREEN, P. H. R. Celiac disease and non-celiac gluten sensitivity. **The BMJ**, v. 351, p. h4347, 2015.

LEE, A. R. *et al.* Economic burden of a gluten-free diet. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 20, n. 5, p. 423–430, 2007.

LEE, A. R. *et al.* Living with coeliac disease: survey results from the USA. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 25, n. 3, p. 233-238, 2012.

LEFFLER, D. A. *et al.* Factors that Influence Adherence to a Gluten-Free Diet in Adults with Celiac Disease. **Digestive Diseases and Sciences**, v. 53, n. 6, p. 1573–1581, 2008.

LEYVA-SOTO, A. *et al.* Epicatechin and quercetin exhibit in vitro antioxidant effect, improve biochemical parameters related to metabolic syndrome, and decrease cellular genotoxicity in humans. **Food Research International**, v. 142, p. 110101, 2021.

LI, S. *et al.* Effects of Soluble and Insoluble Dietary Fiber from Corn Bran on Pasting, Thermal, and Structural Properties of Corn Starch. **Starch - Stärke**, v. 74, n. 5–6, p. 2100254, 2022.

LIONETTI, E.; CATASSI, C. New Clues in Celiac Disease Epidemiology, Pathogenesis, Clinical Manifestations, and Treatment. **International Reviews of Immunology**, v. 30, n. 4, p. 219–231, 2011.

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica (PUC)- Rio de Janeiro, 2009.

MACHADO, A. P. O. **Novas tecnologias para obtenção de pães Isentos de glúten à base de farinha de arroz e concentrado proteico de orizenina**. 2016. 129 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

MAGNANTI, N. J. **A importância social e econômica do pinhão na Serra Catarinense**. In: PEIXER, Z. I.; CARRARO, J. L. (Org.). *Povos do Campo, Educação e Natureza*. 1 ed. Lages-Santa Catarina: Grafine Gráfica e Editora, 2016, p. 57-67.

MAGNANTI, N. J. *et al.* **Conservação pelo uso de espécies ameaçadas: manejo da araucária em sistemas agroflorestais agroecológicos (SAFAS)**. In: Ilyas Siddique; Ana Carolina Dionísio; Grazianne Alessandra Simões-Ramos; Natal João Magnanti. (Org.). *Construindo conhecimentos sobre agroflorestas em rede*. 1 ed. Pomerode: Mayer, 2017, p. 1-92.

MAHMOUD, E. A.; MEHDER, A. O. A. The manufacture of three types of organic butternut squash flour and their impact on the development of some oat gluten-free products. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 104051, 2022.

MARCHETTI, L.; ACUÑA, M. S.; ANDRÉS, S. C. Effect of pecan nut expeller meal on quality characteristics of gluten-free muffins. **LWT- Food Science and Technology**, v. 146, p. 111426, 2021.

MARCHETTI, L.; CALIFANO, A. N.; ANDRÉS, S. C. Partial replacement of wheat flour by pecan nut expeller meal on bakery products. Effect on muffins quality. **LWT - Food Science and Technology**, v. 95, p. 85–91, 2018.

MARTÍNEZ-CERVERA, S. *et al.* Rheological, textural and sensorial properties of low-sucrose muffins reformulated with sucralose/polydextrose. **LWT - Food Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 213–220, 2012.

MATOS, M. E.; SANZ, T.; ROSELL, C. M. Establishing the function of proteins on the rheological and quality properties of rice based gluten free muffins. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 150–158, 2014.

MATTOS, J. R. **O pinheiro brasileiro**. 1 ed. São Joaquim: Editora UFSC, Florianópolis, 2011.

MELO, S. B. C. *et al.* Prevalence and demographic characteristics of celiac disease among blood donors in Ribeirão Preto, São Paulo State, Brazil. **Digestive Disease Science**, v. 51, n. 5, p. 1020-1025, 2006.

MENDONÇA, L. O. *et al.* Elaboração de muffins utilizando farinha de bagaço de uva. *In*: VIERA, V. B.; PIOVESAN, N. (Eds.). **Sustentabilidade em Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 1. ed. Atena Editora, 2020.

MENEZES, A. J. *et al.* Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties. **Cellulose**, v. 16, n. 2, p. 239–246, 2009.

MICHELETTI, J. *et al.* The addition of jaboticaba skin flour to muffins alters the physicochemical composition and their sensory acceptability by children. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, n. 0, 2018.

MIÑARRO, B. *et al.* Effect of legume flours on baking characteristics of gluten-free bread. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 2, p. 476–481, 2012.

MIRANDA, J. *et al.* Erratum to: Nutritional Differences Between a Gluten-free Diet and a Diet Containing Equivalent Products with Gluten. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 69, n. 3, p. 290–290, 2014.

MORAES, E. M.; SILVA, L. H. Substituintes da farinha de trigo na elaboração de produtos de panificação sem glúten - uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 3, p. e3512328931–e3512328931, 2023.

MORENO, M. M. C. *et al.* Evaluation of Textural and Sensory Properties on Typical Spanish Small Cakes Designed Using Alternative Flours. **Journal of Culinary Science & Technology**, v. 13, n. 1, p. 19–28, 2015.

MOSCATTO, J. A.; PRUDÊNCIO-FERREIRA, S. H.; HAULY, M. C. O. Farinha de yacon e inulina como ingredientes na formulação de bolo de chocolate. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 4, p. 634–640, 2004.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

NAIK, R. D.; SEIDNER, D. L.; ADAMS, D. W. Nutritional Consideration in Celiac Disease and Nonceliac Gluten Sensitivity. **Gastroenterology Clinics of North America**, v. 47, n. 1, p. 139–154, 2018.

NASAR-ABBAS, S. M.; JAYASENA, V. Effect of lupin flour incorporation on the physical and sensory properties of muffins: Lupin flour-incorporated muffins. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**, v. 4, n. 1, p. 41–49, 2012.

NASCIMENTO, A. B. do. **Desenvolvimento de produto alimentício sem glúten elaborado a partir da percepção de consumidores celíacos**. 2014. 207 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

OLIVEIRA, A. R. **Qualidade de farinhas pré-gelatinizadas, cereais matinais e salgadinhos obtidos por extrusão a partir de grãos quebrados de arroz e polpa de açaí liofilizada ou cúrcuma em pó**. 2016. 236 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

OLIVEIRA, L. M. *et al.* Influência da adição de linhaça e mucilagem de inhame nas características tecnológicas de bolo do tipo muffin para fenilcetonúricos. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, v. 9, n. 12, p. e2791210607-e2791210607, 2020.

OLIVEIRA, R. *et al.* Inhibition of Pancreatic Lipase and Triacylglycerol Intestinal Absorption by a Pinhão Coat (*Araucaria angustifolia*) Extract Rich in Condensed Tannin. **Nutrients**, v. 7, n. 7, p. 5601–5614, 2015.

OLIVEIRA, R. P. *et al.* High prevalence of celiac disease in Brazilian blood donor volunteers based on screening by IGA antitissue transglutaminase antibody. **European Journal of Gastroenterology & Hepatology**, v. 19, n. 1, p. 43–49, 2007.

ÖZTÜRK, S.; MUTLU, S. Physicochemical Properties, Modifications, and Applications of Resistant Starches. In: **Starches for Food Application**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 297–332.

PARADA, A. *et al.* Amerindian mt DNA Haplogroups and Celiac Disease Risk HLA Haplotypes in Mixed-blood Latin American Patients. **Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition**, v. 53, n. 4, p. 429–434, 2011.

PARRA-MEDINA, R. *et al.* Prevalence of Celiac Disease in Latin America: A Systematic Review and Meta-Regression. **PLOS ONE**, v. 10, n. 5, p. e0124040, 2015.

PARZANESE, I. *et al.* Celiac disease: From pathophysiology to treatment. **World Journal of Gastrointestinal Pathophysiology**, v. 8, n. 2, p. 27, 2017.

PAZ, G. M. *et al.* High-protein rice flour in the development of gluten-free muffins. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 5, p. 1397–1402, 2020.

PERALES, E. *et al.* Analysis of the colorimetric properties of goniochromatic colors using the MacAdam limits under different light sources. **Applied Optics**, v. 50, n. 27, p. 5271, 2011.

PERALTA, R. M. *et al.* Biological activities and chemical constituents of *Araucaria angustifolia*: An effort to recover a species threatened by extinction. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 85–93, 2016.

PEREIRA, K. D. Resistant starch, the latest generation of energy control and healthy digestion. **Food Science and Technology**, v. 27, n. Suppl.1, p. 88–92, 2007.

PEREIRA, M. C. *et al.* Conservação de produtos de panificação pela adição de condimentos em pó. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, edição especial, v.30, n.4, p.1514-1520, 2002.

- PINTO, V. Z. *et al.* Molecular structure and granule morphology of native and heat-moisture-treated pinhão starch. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 2, p. 282–289, 2015.
- POLET, J. P. **Elaboração, análise físico-química e sensorial de pães de forma a partir de polpa de Pinhão (*Araucaria angustifolia*)**. 2014. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- POLET, J. P. *et al.* Physico-chemical and sensory characteristics of gluten-free breads made with pine nuts (*Araucaria angustifolia*) associated to other flours. **Journal of Culinary Science & Technology**, v. 17, n. 2, p. 136–145, 2019.
- RAJ, N. D.; SINGH, D. A critical appraisal on ferulic acid: Biological profile, biopharmaceutical challenges and nano formulations. **Health Sciences Review**, v. 5, p. 100063, 2022.
- RAUEN, M. S.; BACK, J. C. V.; MOREIRA, E. A. M. Doença celíaca: sua relação com a saúde bucal. **Revista de Nutrição**, v. 18, n. 2, p. 271–276, 2005.
- RAVI, R.; SUSHEELAMMA, N. S. Simultaneous Optimization of a Multi-response System by Desirability Function Analysis of Boondi-making: A Case Study. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 8, p. s539–s547, 2005.
- RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.
- REIS, N. N. *et al.* Microwave and convective air on drying of *Araucaria angustifolia* seeds. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 42, n. 3, p. 1487–1498, 2021.
- REZENDE, S. C. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) – Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, 2016.
- RIOS, R. V. **Efeitos da substituição de gordura vegetal hidrogenada nas propriedades estruturais de bolos**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-farmacêutica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- RODRÍGUEZ, R. *et al.* Effect of microwave technology and upcycled orange fibre on the quality of gluten-free muffins. **LWT - Food Science and Technology**, v. 158, p. 113148, 2022.
- ROMAN, L.; BELORIO, M.; GOMEZ, M. Gluten-Free Breads: The Gap Between Research and Commercial Reality. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 18, n. 3, p. 690–702, 2019.
- ROSENTHAL, A.J. **Food texture: measurement and perception**. 1 ed. London: Springer US, 1999.
- RUBIO-TAPIA, A. *et al.* The Prevalence of Celiac Disease in the United States. **American Journal of Gastroenterology**, v. 107, n. 10, p. 1538–1544, 2012.
- SAMPAIO, D. A.; GARCIA, R. A.; LIMA, H. R. P. Anatomical and physicochemical characterization of the *Araucaria angustifolia* seed coat. **Floresta e Ambiente**, v. 2, n. 26, p. e20170867, 2019.

- SANT'ANNA, V. *et al.* Effect of cooking on polyphenols and antioxidant activity of *Araucaria angustifolia* seed coat and evaluation of phytochemical and microbiological stability over storage. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 51, n. 8, p. 1932–1936, 2016.
- SANTOS, A. L. *et al.* Somatic embryogenesis in Parana pine *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 01, p. 97-104, 2002.
- SANTOS, J. R.; BOÊNO, J. A. Muffins isentos de glúten e lactose desenvolvidos com resíduo de polpa de graviola. **Revista de Agricultura Neotropical**, v. 3, n. 3, p. 42-51, 2016.
- SANTOS, P. A.; CALIARI, M.; SOARES JUNIOR, M. S. Gluten-Free Breakfast Cereal Prepared with Agroindustrial by-Products: Physical, Chemical, Microbiological Aspects and Sensory Acceptance. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 7, n. 1, 2016.
- SANTOS, W. C.; ROSOT, N. C.; ROSOT, M. A. D. Características edáficas relacionadas à produção de um povoamento de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze. **Floresta**, v. 40, n. 1, p. 37-48, 2010.
- SCIAMMARO, L. P.; FERRERO, C.; PUPPO, M. C. Gluten-free baked muffins developed with *Prosopis alba* flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 98, p. 568–576, 2018.
- SCIARINI, L. S. *et al.* Influence of Gluten-free Flours and their Mixtures on Batter Properties and Bread Quality. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 4, p. 577–585, 2010.
- SERAGLIO, S. K. T. *et al.* Development and validation of a LC-ESI-MS/MS method for the determination of phenolic compounds in honeydew honeys with the diluted-and-shoot approach. **Food Research International**, v. 87, p. 60–67, 2016.
- SHAABANI, S. *et al.* The effect of chickpea protein isolate in combination with transglutaminase and xanthan on the physical and rheological characteristics of gluten free muffins and batter based on millet flour, **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, p. 362–372, 2018.
- SHAN, L. *et al.* Structural Basis for Gluten Intolerance in Celiac Sprue. **Science**, v. 297, n. 5590, p. 2275–2279, 2002.
- SHEVKANI, K. *et al.* Cowpea protein isolates: Functional properties and application in gluten-free rice muffins, **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 927–933, 2015.
- SHEVKANI, K.; SINGH, N. Influence of kidney bean, field pea and amaranth protein isolates on the characteristics of starch-based gluten-free muffins. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 10, p. 2237–2244, 2014.
- SHEWRY, P. R. *et al.* The structure and properties of gluten: an elastic protein from wheat grain. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences**, v. 357, n. 1418, p. 133–142, 2002.
- SILVA, E. F. R., *et al.* Characterization of the chemical composition (mineral, lead and centesimal) in pine nut (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) using exploratory data analysis. **Food Chemistry**, v. 369, p. 130672. 2022.
- SILVA, S. M. *et al.* Inhibition of salivary and pancreatic α -amylases by a pinhão coat (*Araucaria angustifolia*) extract rich in condensed tannin. **Food Research International**, v. 56, p. 1–8, 2014.

- SINGH, J. P.; KAUR, A.; SINGH, N. Development of eggless gluten-free rice muffins utilizing black carrot dietary fibre concentrate and xanthan gum. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 1269–1278, 2016.
- SINGH, J.; WHELAN, K. Limited availability and higher cost of gluten-free foods. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 24, n. 5, p. 479-486, 2011.
- SINGH, P. *et al.* Global Prevalence of Celiac Disease: Systematic Review and Meta-analysis. **Clinical Gastroenterology and Hepatology**, v. 16, n. 6, p. 823-836.e2, 2018.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic – phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, n. 3, p.144–158, 1965.
- SIVARAMAKRISHNAN, H. P.; SENGE, B.; CHATTOPADHYAY, P. K. Rheological properties of rice dough for making rice bread. **Journal of Food Engineering, Kidlington**, v. 62, n. 1, p. 37-45, 2004.
- SOUZA, K. C. *et al.* Soy Protein Isolate Films Incorporated with Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) Extract for Potential Use as Edible Oil Active Packaging. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, n. 6, p. 998–1008, 2020.
- SOUZA, M. *et al.* Antioxidant and Antigenotoxic Activities of the Brazilian Pine *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze. **Antioxidants**, v. 3, n. 1, p. 24–37, 2014.
- STAHL, J. A.; *et al.* Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 1206 -1214, 2007.
- SZCZESNIAK, A. S. Texture is a sensory property. **Food Quality and Preference**, v. 13, n. 4, p. 215-225, 2002.
- TALENS, C. *et al.* Effect of a new microwave-dried orange fibre ingredient vs. a commercial citrus fibre on texture and sensory properties of gluten-free muffins. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 44, p. 83–88, 2017.
- TEIXEIRA, L. V. Análise Sensorial na indústria de alimentos. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 64, n. 366, p. 12-21, 2009.
- TEXTURE TECHNOLOGIES CORPORATION. **Overview of Texture Profile Analysis (TPA)**. Hamilton, 2020. Disponível em: <https://texturetechnologies.com/resources/texture-profile-analysis#:~:text=Texture%20Profile%20Analysis%20is%20a%20popular%20double%20compression,provide%20insight%20into%20how%20samples%20behave%20when%20chewed> Acesso em: 10 fev. 2021.
- THOMPSON, T. Folate, Iron, and Dietary Fiber Contents of the Gluten-free Diet. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 100, n. 11, p. 1389–1396, 2000.
- THYS, R. C. S. *et al.* The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*) starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, p. 89–94, 2013.
- TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos nos Brasil**. 2010. 102 f. Mestrado (Dissertação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

TORMENA, M. M. L. **Desenvolvimento de formulação para bolo contendo farinha de maca e yacon**. 2016. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2016.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1997.

WALKER, R. *et al.* Physicochemical, Nutritional, and Sensory Qualities of Wine Grape Pomace Fortified Baked Goods: Quality of wine grape pomace fortified good. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 9, p. S1811–S1822, 2014.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz. Composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WANG, R.; CHEN, C.; GUO, S. Effects of drying methods on starch crystallinity of gelatinized foxtail millet (α -millet) and its eating quality. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 81-89, 2017.

WENDLING, I.; ZANETTE, F. **Araucária**: particularidades, propagação e manejo de plantios. 1 ed. Brasília: Embrapa, 2017.

WIESER, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115–119, 2007.

WILDERJANS, E. *et al.* Ingredient functionality in batter type cake making. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 6–15, 2013.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of pinhao starch. Part III: hydration of the granules and susceptibility to enzymatic hydrolysis. **Starch/Stark**, v. 41, n. 9, p. 327-330, 1989.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of Pinhão Starch. Part I. Extraction and Properties of the Starch Granules. **Starch/Stark**, v. 37, n. 7, p. 224–227, 1985.

XU, J. *et al.* Advanced properties of gluten-free cookies, cakes, and crackers: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 103, p. 200–213, 2020.

YOUNG, V. R.; PELLETT, P. L. Plant proteins in relation to human protein and amino acid nutrition. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 59, n. 5, p. 1203S-1212S, 1994.

ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317–328, 2011.

ZECHINI, A. A. **Morfometria, Produção, Fenologia e Diversidade Genética**: Subsídios para conservação da *Araucaria angustifolia* (Bert) O. Ktze e Coleta sustentável do Pinhão no Planalto Catarinense. 2012. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ZENG, F. *et al.* Structure and digestibility of debranched and repeatedly crystallized waxy rice starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 348-353, 2015.

ZHANG, G.; SOFYAN, M.; HAMAKER, B. R. Slowly Digestible State of Starch: Mechanism of Slow Digestion Property of Gelatinized Maize Starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 4695–4702, 2008.

ZHOU, S. *et al.* Pasting, thermal, and functional properties of wheat flour and rice flour formulated with chestnut flour. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 26, p. 100290, 2021.

ZHU, D. *et al.* Effects of storage on the starch fine structure and physicochemical properties of different rice variety types. **Carbohydrate Polymers**, v. 300, p. 120273, 2023.

ZORTÉA-GUIDOLIN, M. E. B. *et al.* Structural and functional characterization of starches from Brazilian pine seeds (*Araucaria angustifolia*). **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 19–26, 2017.