



Área: Ciência de Alimentos

EXTRATO DA CASCA DE PINHÃO (SEMENTES DE *Araucaria angustifolia*) INCORPORADO EM FIBRAS DE AMIDO DE BATATA: PROPRIEDADES E ESTABILIDADE TÉRMICA

Elder Pacheco da Cruz*, Laura Martins Fonseca, Francine Tavares da Silva, Marjana Radünz, Eliezer Avila Gandra, Elessandra da Rosa Zavareze, Caroline Dellinghausen Borges

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial (DCTA), Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas (UFPel), RS, Brasil

**E-mail: elderpachecodacruz@gmail.com*

RESUMO – A casca do pinhão possui compostos fenólicos, proporcionando diferentes atividades bioativas. No entanto, esses compostos são instáveis e se degradam facilmente. Uma maneira de preservar suas atividades bioativas é através de seu encapsulamento. Deste modo, objetivou-se com o trabalho realizar a encapsulação de extrato da casca de pinhão (ECP) em fibras, pela técnica de *electrospinning*, utilizando amido de batata solúvel como material de parede e avaliar as propriedades térmicas, cristalinidade relativa e estabilidade térmica do ECP e das fibras. As fibras foram produzidas com concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% de ECP, sendo determinadas as propriedades térmicas (temperatura inicial de fusão (T_i), temperatura de pico (T_{pico}), temperatura final de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalinidade relativa (CR) utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC). A estabilidade térmica foi avaliada frente a altas temperaturas de 100 e 180 °C pela quantificação dos compostos fenólicos totais. Quanto as propriedades térmicas, houve uma redução nas temperaturas de fusão (T_i , T_f e T_{peak}) das fibras quando comparadas ao amido puro. Entretanto, todas as fibras apresentaram maior entalpia de fusão em comparação ao amido puro. As fibras de amido sem ECP apresentaram maior CR com valor de 45,5%, diminuindo conforme a incorporação do ECP nas fibras. A encapsulação do ECP nas fibras de amido promoveu maior preservação dos compostos fenólicos frente ao aquecimento, sendo que a fibra com 1% de extrato apresentou os maiores valores de compostos fenólicos quando submetidas ao aquecimento de 100 e 180 °C, garantindo que esta pode ser inserida em alimentos que são submetidos a altas temperaturas de processamento.

Palavras-chave: *Electrospinning; Extrato fenólico, Amido, DSC, Altas temperaturas*

1 INTRODUÇÃO

A *Araucaria angustifolia* (Bertolini) Otto Kuntze, também conhecida como Pinheiro-do-Paraná ou Pinheiro Brasileiro, pertence à família Araucariaceae, com distribuição no Brasil concentrada nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo a espécie de conífera nativa do país mais importante economicamente (ZANDAVALLI; DILLENBURG; SOUZA, 2004; SANTI-GADELLA et al., 2006). Os frutos dessa conífera são conhecidos como pinha e suas sementes como pinhões (ANSELMINI, 2005). De acordo com Cordenunsi et al. (2004), os pinhões apresentam elevado valor nutricional, e em função disso, essa semente tem sido utilizada no desenvolvimento de distintos produtos, como pinhão em conserva, bebidas, como cerveja, e na produção de farinha (CORDENUNSI et al., 2004; FREITAS et al., 2018).

O pinhão apresenta casca de cor marrom avermelhada e a polpa, que é a parte comestível, necessita do processo de cocção para consumo, em função da sua elevada firmeza quando crua (KOCH; CORRÊA, 2002). Normalmente, a casca do pinhão é descartada, sendo considerada um subproduto importante, pois representa cerca de 20% do peso total da semente (LIMA et al., 2007; HENRÍQUEZ et al., 2008). A casca do pinhão apresenta em sua composição, compostos fenólicos, os quais são relacionados às atividades antioxidante e antimicrobiana, atividade seletiva do extrato para células cancerosas, além de promoverem a redução de níveis de triglicérides (CLADERA-OLIVEIRA et al., 2008; DAUDT et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015; BRANCO et al., 2015; SANT'ANNA et al., 2016; TROJAIKE, 2018).

Nesse sentido, o extrato da casca do pinhão, rico em compostos fenólicos, pode ser utilizado em diversos ramos industriais, como na indústria de embalagens, para o desenvolvimento de embalagens ativas (FREITAS et al., 2018) e na indústria de alimentos como aditivo natural (TROJAIKE, 2018). Devido a sua alta instabilidade e por se degradar facilmente sob ação de elementos externos, como luz, oxigênio e altas temperaturas, os compostos fenólicos podem ser encapsulados em materiais com capacidade de protegê-los preservando sua bioatividade. Além disso, esses materiais apresentam a capacidade de liberação de maneira específica e controlada no local desejado (FANG; BHANDARI, 2010; MUNIN; EDWARDS-LÉVY, 2011; FONSECA et al., 2019a).



Deste modo, muitas técnicas são utilizadas para encapsular bioativos alimentares. Entretanto, a técnica de *electrospinning* se destaca por apresentar processamento simples, alta eficiência de encapsulação, baixo custo (GARCÍA-TEJEDA et al., 2013; DAUDT et al., 2014), e não envolver altas temperaturas ou pressões ao produzir materiais em escala micrométrica ou nanométrica, como fibras e cápsulas (MOOMAND; LIM, 2014).

Assim, objetivou-se com esse estudo realizar a encapsulação de diferentes concentrações de extrato da casca de pinhão, pela técnica de *electrospinning*, em fibras utilizando amido de batata solúvel como material de parede e avaliar suas propriedades térmicas, cristalinidade relativa e estabilidade térmica quando submetidas a altas temperaturas (100 e 180 °C).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O pinhão, *Araucaria angustifolia* (Bertolini) Otto Kuntze, foi adquirido em agosto de 2018, de um produtor da cidade de Vacaria (Latitude: 28° 30' 39" Sul, Longitude: 50° 55' 47" Oeste), Rio Grande do Sul, Brasil. O ECP apresenta $225,32 \pm 0,89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de compostos fenólicos totais e compostos fenólicos majoritários: catequina/Epicatequina ($5,31 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e (+)-Catequina ($1,45 \pm 0,06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (FONSECA et al., 2020). Para a produção das fibras de amido foi utilizado amido solúvel de batata ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Sigma-Aldrich, CAS 9005-25-8) com teor de amilose de $32,5 \pm 3,6\%$ (FONSECA et al., 2019b) e ácido fórmico (85% de pureza, Synth, CAS 01A1034.01) como reagente.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação do extrato da casca de pinhão (ECP)

O ECP foi obtido de acordo com a metodologia de Daudt et al. (2014), com modificações. As cascas foram secas em estufa com circulação de ar forçada a 30 °C durante 24 h e, posteriormente, foram moídas (Moinho, Chopin Technologies, França) para obtenção de um pó. O ECP foi preparado em um reator em que a casca de pinhão (128 g) e a água destilada (855 mL) foram misturadas em um béquer colocado em um banho termostático (Velp Scientifica, Enzymatic Digester-GDE, Itália) a 50 °C, agitado com velocidade de 200 rpm por 60 min.

Posteriormente, o extrato foi filtrado através de filtro qualitativo Whatman® n° 1 (Sigma-Aldrich, Alemanha) e armazenado em ultrafreezer a -18 °C. Após, o extrato foi liofilizado (Liotop K108, Brasil) dentro dos seguintes parâmetros: temperatura do condensador de -100 °C, pressão abaixo de 100 µHg, permanecendo por um período de 24 h, obtendo-se assim ECP liofilizado.

2.2.2 Preparação das soluções poliméricas

As soluções poliméricas formadoras de fibras foram preparadas com 5 g de amido de batata solúvel (50% p/v) em 10 mL de ácido fórmico 75% (88,2 mL de ácido fórmico em 11,8 mL de água Milli-Q, v/v). A solução foi agitada por 24 h para dissolução total e para atingir gelatinização do amido. Após, a solução ficou em descanso por 24 h (FONSECA et al. 2019b). Para produção das soluções de amido/ECP, o ECP foi incorporado à solução de amido nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% (p/v) em base seca, e agitado por 30 min para completa homogeneização. Essas concentrações foram definidas em estudos preliminares.

2.2.3 Produção das fibras pela técnica de *electrospinning*

As soluções poliméricas foram utilizadas para produção de fibras de amido para encapsular o ECP pela técnica de *electrospinning*. As soluções colocadas em uma seringa plástica de 3 mL com agulha de aço inoxidável de 0,7 mm de diâmetro e bombeadas a uma taxa de fluxo constante de $0,60 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ por uma bomba de infusão de seringa (KD Scientific, Model 100, Holliston, Inglaterra). Uma placa coletora de aço inoxidável aterrada foi posicionada a 20 cm da ponta da agulha. Uma fonte de alimentação (INSTOR, INSES-HV30, Brasil) foi utilizada para aplicar uma tensão de 25 kV no sistema. As fibras de amido foram produzidas à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e a umidade relativa ajustada em $45 \pm 2\%$ com um desumidificador.

2.2.4 Propriedades térmicas

A temperatura de fusão e a entalpia do ECP livre e das fibras foram determinadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Aproximadamente 3 mg das amostras foram pesadas em um recipiente de alumínio hermeticamente fechado. As placas foram então aquecidas de 30 a 300 °C à uma taxa de 10 °C.min⁻¹.



As fibras sem ECP foram utilizadas como controle. As propriedades determinadas foram: temperatura inicial de fusão (T_i), temperatura de pico (T_{pico}), temperatura final de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_m).

2.2.5 Cristalinidade relativa (CR)

A CR das amostras foi calculada pela Equação 1, usando a entalpia obtida na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Seção 2.2.4).

$$CR (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{0m}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Nesta equação, ΔH_m é a entalpia de fusão calculada a partir do termograma DSC e ΔH_{0m} é a entalpia de fusão do amido cristalino ($257,36 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), calculada por extrapolação (FONSECA et al., 2019a).

2.2.6 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica do ECP e das fibras foi medida conforme metodologia descrita por Evangelho et al. (2019). As amostras (10 mg) foram armazenadas em frascos de vidro e submetidas a altas temperaturas de 100 e 180 °C em estufa, por 20 min. As fibras não submetidas a nenhum tratamento foram utilizadas como controle.

A estabilidade térmica foi determinada através da quantificação dos compostos fenólicos totais do ECP pelo método de Swain e Hillis (1959), com modificações. Após os tratamentos térmicos (100 e 180 °C), o ECP livre foi dissolvido em 10 mL de água Milli-Q e as fibras foram dissolvidas em 1,5 mL de água Milli-Q. Os compostos fenólicos foram quantificados homogeneizando 30 μL das amostras com 1200 μL de água Milli-Q e 15 μL de reagente Folin-Ciocalteu $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após 3 min, 30 μL de carbonato de sódio saturado $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ foram adicionados à mistura. Após 2 h no escuro, a absorbância foi medida usando um espectrofotômetro (SpectraMax 190, Microplate reader, Molecular Devices, EUA) a 725 nm.

A quantificação dos compostos fenólicos exigiu uma curva de calibração do ácido gálico em concentrações variando de 25 a 450 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ("y = 0,0026x - 0,0064", $R^2 = 0,9968$). O conteúdo fenólico foi expresso em equivalentes de ácido gálico ($\text{mg GAE} \cdot \text{g}^{-1}$).

2.2.6 Análise estatística

Os dados da estabilidade térmica foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foi aplicado para comparar as médias ao nível de significância estatística de $p \leq 0,05$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades térmicas

As temperaturas de transição (T_i , T_f e T_{peak}) e os valores de entalpia (ΔH_m) são mostrados na Figura 1 e na Tabela 1. O conhecimento das propriedades térmicas pode levar a aplicação mais efetiva de certos compostos e materiais. No termograma de DSC (Figura 1) dos constituintes puros (amido e ECP), observou-se que o amido apresentou um evento endotérmico na temperatura de 96,40 °C, relacionado à sua gelatinização, e outro a 244,80 °C, correspondendo à decomposição do amido, devido à degradação da amilose e amilopectina (ALTAYAN et al., 2017).

No termograma ECP livre, foi observado um evento endotérmico em 99,55 °C, que pode estar relacionado à fusão dos compostos fenólicos. Isso foi descrito anteriormente por Jansen-Alves et al. (2018), que utilizou proteínas de arroz, ervilha, soja e ovalbumina para a microencapsulação do extrato de própolis.

Eventos endotérmicos foram observados em 68,92 °C para fibras de amido puro; 77,00 °C para fibras com 0,5% de ECP; 75,90 °C para fibras com 1,0% de ECP e; em 80,75 °C para fibras com 1,5% de ECP (Figura 1). O evento endotérmico do ECP não foi visualizado nas fibras de amido/ECP, o que sugere a encapsulação do extrato, de acordo com Jansen-Alves et al. (2018). O aumento da concentração de ECP nas fibras proporcionou maior constância térmica.

As fibras de amido obtidas por *electrospinning*, com ou sem ECP, apresentaram tendência semelhante no comportamento térmico, mas diferente do amido puro que não foi submetido ao processo de *electrospinning*. Isso pode ser explicado devido ao processo de gelatinização do amido durante a elaboração da solução polimérica (SINGH et al., 2007).

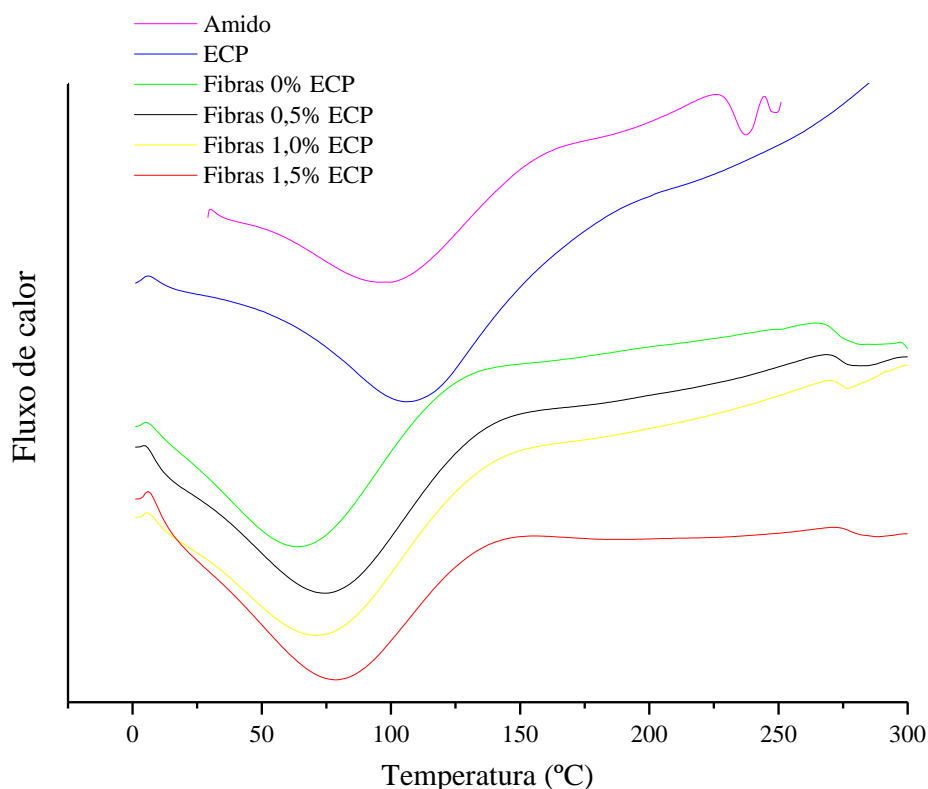


Figure 1. Propriedades térmicas (DSC) do ECP livre, do amido de batata solúvel puro e das fibras de amido/ECP.
*ECP: extrato da casca de pinhão; amido de batata solúvel; fibras com 0; 0,5; 1,0; e 1,5% de ECP.

De acordo com Tabela 1, houve redução nas temperaturas de fusão (T_i , T_f e T_{pico}) das fibras quando comparadas ao amido puro. Esse comportamento é atribuído às características de gelatinização do amido associadas ao enfraquecimento das ligações intermoleculares, bem como ao derretimento dos cristais de amido, que são reorganizados durante o processo de retrogradação (FONSECA et al., 2015). Assim, as propriedades térmicas sofreram alterações ao passar pela gelatinização na formação das soluções poliméricas e pelo processo de *electrospinning* para a formação das fibras.

A entalpia de gelatinização (ΔH_m) indica desordem molecular dentro do grânulo durante a gelatinização do amido (HORNUNG et al., 2015). Todas as fibras apresentaram maior entalpia de fusão em comparação ao amido puro. Isso pode ser atribuído aos eventos endotérmicos das fibras que estão relacionados à fusão, o que pode ocorrer devido à recristalização de polímeros que precisam de mais energia para iniciar o distúrbio molecular.

Tabela 1. Propriedades térmicas e cristalinidade relativa (CR) do ECP livre, do amido de batata solúvel e das fibras de amido/ECP.

Amostras ¹	Propriedades térmicas ²				CR ³
	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	
ECP (livre)	65,36	127,17	99,55	105,43	40,96
Amido	61,06	135,86	96,40	103,46	40,20
Fibras 0% ECP	44,37	99,46	68,92	117,26	45,56
Fibras 0,5% ECP	48,12	108,86	77,00	115,52	44,88
Fibras 1,0% ECP	47,99	107,55	75,90	112,86	43,85
Fibras 1,5% ECP	52,28	108,55	80,75	112,59	43,74

¹ ECP: Extrato da casca de pinhão; amido de batata solúvel; fibras com 0; 0,5; 1,0; e 1,5% de ECP

² T_i (°C): Temperatura de fusão inicial; T_f (°C): Temperatura de fusão final; T_{pico} (°C): Temperatura de pico; ΔH_m (J·g⁻¹): Entalpia.

³ Cristalinidade relativa



3.2 Cristalinidade relativa

Na Tabela 1 são mostrados os valores de CR das fibras e seus constituintes. O amido puro e o ECP livre apresentaram CR de 40,2 e 40,9%, respectivamente. O CR foi maior para as fibras de amido sem ECP (0%) com valor de 45,5%, diminuindo conforme a incorporação do ECP nas fibras, apresentando valores de CR de 44,8, 43,8 e 43,7% para as fibras com 0,5, 1,0 e 1,5% ECP, respectivamente. A cristalinidade de um material polimérico é consideravelmente importante, pois pode definir sua aplicação. De acordo com Silva et al. (2020), quanto maiores os valores de CR, maior a resistência de um polímero, devido ao emaranhamento das macromoléculas.

Os valores de CR das fibras mostraram que, mesmo após a gelatinização do amido em ácido fórmico e o processo de *electrospinning*, as fibras ainda apresentaram CR remanescente de seu constituinte principal (amido). Valores semelhantes de CR para amido de batata solúvel e fibras de amido foram encontrados por Fonseca et al. (2019a), que encapsulou carvacrol em fibras de amido de batata solúvel pela técnica de *electrospinning*.

3.3 Estabilidade térmica

O ECP livre sem exposição aos tratamentos de alta temperatura apresentou 225,32 mg GAE.g⁻¹ de compostos fenólicos (Tabela 2). Porém, quando submetidos as diferentes temperaturas, houve redução significativa ($p \leq 0,05$) dos compostos, passando de 70,27% a 100 °C e 70,32% a 180 °C, sem distinções significativas entre as duas condições ($p \geq 0,05$).

Houve aumento na quantidade de compostos fenólicos nas fibras que não foram submetidas a tratamentos com alta temperatura, de acordo com a concentração de ECP ($p \leq 0,05$). Isso era esperado devido à maior quantidade de ECP incorporada nas fibras, de 0,5 a 1,0 e a concentração de 1,5%. Nas fibras com 0,5% de ECP, não houve diferença significativa ($p \geq 0,05$) entre o tratamento controle (sem exposição às altas temperaturas) e as fibras expostas ao tratamento térmico a 100 °C. Porém, com o aumento da temperatura para 180 °C, foi observada uma redução significativa de 41,65% nos compostos fenólicos. Na concentração de 1,0% de ECP nas fibras, observou-se aumento significativo ($p \leq 0,05$) dos compostos fenólicos em ambos os tratamentos de 100 °C e 180 °C, em relação às fibras sem exposição aos tratamentos térmicos. Esse comportamento pode ser explicado pela liberação de compostos fenólicos no meio ou na superfície das fibras quando expostas às altas temperaturas.

Para as fibras com 1,5% de ECP, o teor de compostos fenólicos diminuiu significativamente ($p \geq 0,05$) em relação as que não foram submetidas a tratamentos térmicos: foi observada redução de cerca de 36,81% com o tratamento a 100 °C e 43,97% a 180 °C. Diferenças significativas foram observadas nos valores de compostos fenólicos para fibras com 1,0 e 1,5%, quando comparados os dois tratamentos em altas temperaturas ($p \leq 0,05$).

Tabela 2. Estabilidade térmica do ECP livre e das fibras de amido/ECP, quando submetidas a tratamentos em altas temperaturas de 100 e 180 °C.

Amostra ¹	Temperatura (°C)	Compostos fenólicos (mg EAG.g ⁻¹)
ECP (livre)	0	225,32 ± 0,89 ^{aA}
	100	67,01 ± 2,36 ^{bA}
	180	66,88 ± 2,88 ^{bA}
Fibras de amido com 0,5% ECP	0	3,86 ± 0,44 ^{aD}
	100	4,44 ± 0,40 ^{aB}
	180	2,42 ± 0,23 ^{bC}
Fibras de amido com 1,0% ECP	0	5,54 ± 0,55 ^{bC}
	100	6,77 ± 0,04 ^{aB}
	180	6,47 ± 0,14 ^{aB}
Fibras de amido com 1,5% ECP	0	7,96 ± 0,07 ^{aB}
	100	5,03 ± 0,83 ^{bB}
	180	4,46 ± 0,48 ^{bBC}

¹ECP: Extrato da casca de pinhão

^{a,b} Valores com diferentes letras para a mesma amostra nos diferentes tratamentos apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$)

^{A,B,C} Valores com diferentes letras para a diferentes amostras nos mesmos tratamentos apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$)



De maneira geral, os resultados mostraram que a encapsulação do ECP nas fibras de amido promoveu maior preservação dos compostos fenólicos quando comparado ao ECP livre nos tratamentos térmicos. Assim, esse pode ser incorporado em diferentes alimentos que, por exemplo, são submetidos ao processo de ultra alta temperatura (UHT), a 135-145 °C por 5 a 10 segundos, ou alguma outra combinação equivalente de tempo/temperatura.

Evangelho et al. (2019) encapsularam ácido fólico em fibras de zeína por eletrospinação e realizaram tratamentos térmicos em temperaturas de 100, 140 e 180 °C, relatando que a concentração de ácido fólico (1,5%, p/p), quando encapsulado, foi mantida ou apenas ligeiramente reduzida após submetida ao tratamento de 180 °C.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que houve a encapsulação dos compostos fenólicos do extrato da casca de pinhão nas fibras de amido utilizando a técnica de *electrospinning*, conforme análise de DSC. Houve redução nas temperaturas de fusão (T_i , T_f e T_{pico}), assim como maior entalpia de fusão das fibras quando comparadas ao amido puro. A encapsulação do ECP nas fibras de amido promoveu maior preservação dos compostos fenólicos frente aos tratamentos térmicos, sendo que a fibra com 1% de extrato apresentou os maiores valores de compostos fenólicos quando submetidas ao aquecimento de 100 e 180 °C. Evidenciando, que esse extrato pode ser incorporado em diferentes alimentos que sejam submetidos a diferentes tratamentos térmicos que utilizem altas temperaturas.

5 REFERÊNCIAS

- ALTAYAN, M. M.; AL DAROUICH, T.; KARABET, F. On the Plasticization Process of Potato Starch: Preparation and Characterization. **Food Biophysics**, v.12, n.4, p.397–403, 2017.
- ANSELMINI, J.I. **Fenologia reprodutiva da *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze, na região de Curitiba - PR.** (Dissertação de Mestrado). 2005. 62f. Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- BRANCO, C.D.S.; LIMA, E.D.; RODRIGUES, T.S.; SCHEFFEL, T.B.; SCOLA, G.; LAURINO, C.C.F.C.; MOURA, S.; SALVADOR, M. Mitochondria and redox homeostasis 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.
- CLADERA-OLIVERA, F.; PETTERMANN, A.C.; NOREÑA, C.P.Z.; WADA, K.; MARCZAK, L.D.F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science & Technology**. v.43, p.900-907, 2008.
- CORDENUNSI, B.R.; MENEZES, E.W.; GENOVESE, M.I.; COLLI, C.; SOUZA, A.G.; LAJOLO, F.M. Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.52, p.3412-3416, 2004.
- DAUDT, R.M.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I.C.; CLADERA-OLIVERA, F.; THYS, R. C. S.; MARCZAK, L.D.F. Determination of properties of pinhão starch: analysis of its applicability as pharmaceutical excipient. **Industrial Crops and Products**. v.52, p.420-429, 2014.
- DAUDT, R.M.; VOLTAR, P.I.; CARDOZO, N.S.M.; MARCZAK, L.D.F. KULKAMP-GUERREIRO, I.C. Pinhão starch and coat extract as new natural cosmetic ingredients: topical formulation stability and sensory analysis. **Carbohydrate Polymers**. v.134, p.573-580, 2015.
- EVANGELHO, J.A.; CRIZEL, R.L.; CHAVES, F.C.; PRIETTO, L.; PINTO, V.Z.; MIRANDA, M.Z.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Thermal and irradiation resistance of folic acid encapsulated in zein ultrafine fibers or nanocapsules produced by electrospinning and electrospaying. **Food Research International**. v.124. p.137-146, 2019.
- FANG, Z; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols – A review. **Trends in Food Science and Technology**. v.21, p.510-523, 2010.
- FREITAS, T.B.; SANTOS, C.H.K.; SILVA, M.V.; SHIRAI, M.A.; DIAS, M.I.; BARROS, L.; BARREIRO, M.F.; FERREIRA, I.C.F.R.; GONÇALVES, O.H.; LEIMANN, F.V. 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.
- FONSECA, L.M.; CRUXEN, C.E.S.; BRUNI, G.P.; FIORENTINI, A.M.; ZAVAREZE, E.R.; LIM, L.-T.; DIAS, A.R.G. Development of antimicrobial and antioxidant electrospun soluble potato starch nanofibers loaded with carvacrol. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.139, p.1182-1190, 2019a.



FONSECA, L.M.; GONÇALVES, J.R.; HALAL, S.L.; PINTO, V.Z.; DIAS, A.R.G.; JACQUES, A.C.; ZAVAREZE, E.R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **Food Science and Technology**. v.20, p.714-720, 2015.

FONSECA, L.M.; SILVA, F.T.; ANTUNES, M.D.; HALAL, S.L.M.; LIM, L.-T.; DIAS, A.R.G. Aging time of soluble potato starch solutions for ultrafine fibers formation by *electrospinning*. **Starch**. v.71, 2019b.

FONSECA, L.M.; OLIVEIRA, J.P.; CRIZEL, R.L.; SILVA, T.F.; ZAVAREZE, E.R.; BORGES, C.D. Electrospun starch fibers loaded with pinhão (*Araucaria angustifolia*) coat extract rich in phenolic compounds. **Food Biophysics**, v. 15, p. 355-367, 2020.

GARCÍA-TEJEDA, Y. V.; LÓPEZ-GONZALEZ, C.; PÉREZ-OROZCO, J. P.; RÉNDON-VILLALOBOS, R.; JIMÉNEZ-PÉREZ, A.; FLORES-HUICOCHEA, E.; SOLORZA-FERIA, J.; BATISDA, A. Physicochemical and mechanical properties of extruded laminates from native and oxidized banana starch during storage. **Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 447-455, 2013.

HORNUNG, P. S.; DE OLIVEIRA, C. S.; LAZZAROTTO, M.; DA SILVEIRA LAZZAROTTO, S. R.; SCHNITZLER, E. Investigation of the photo-oxidation of cassava starch granules: Thermal, rheological and structural behaviour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n.3, p.2129-2137, 2015.

JANSEN-ALVES, C.J.; FERNANDES, K.F.; CRIZEL-CARDOZO, M.M.; KRUMREICH, F.D.; BORGES, C.D.; ZAMBIAZI, R.C. Microencapsulation of propolis in protein matrix using spray drying for application in food systems. **Food and Bioprocess Technology**. v. 11, p. 1422-1436, 2018.

HENRÍQUEZ, C.; ESCOBAR, B.; FIGUEROLA, F.; CHIFFELLE, I.; SPEISKY, H.; ESTÉVEZ, A.M. Characterization of piñon seed (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch) and the isolated starch from the seed. **Food Chemistry**. v.107, p.592-601, 2008.

KOCH, Z.; CORRÊA, M.C. **Araucária: a floresta do Brasil meridional**. Curitiba: Olhar Brasileiro. p.148. 2002.

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

MOOMAND, K.; LIM, L.-T. Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres. **Food Research International**. v. 62, p. 523-532, 2014.

MUNIN, A.; EDWARDS-LÉVY, F. Encapsulation of natural poly-phenolic compounds: A review. **Pharmaceutics**. v.3, p.793-829, 2011.

OLIVEIRA, R.F.; GONÇALVES, G.A.; INÁCIO, F.D.; KOEHNLEIN, E.A.; DE SOUZA, C.G.; BRACHT, A.; PERALTA, R.M. Inhibition of pancreatic lipase and triacylglycerol intestinal absorption by a pinhão coat (*Araucaria angustifolia*) extract rich in condensed tannin. **Nutrients**. v.7, p.5601-5614, 2015.

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

SANTI-GADELHA T.; GADELHA C.A.A.; ARAGÃO K.S.; OLIVEIRA C.C.; MOTA M.R.L.; GOMES R.C.; PIRES A.F.; TOYAMA M.H.; TOYAMA D.O.; ALENCAR A.M.N.; CRIDDLE A.N.; ASSREUY A.M.S.; CAVADA B.S. Purification and biological effects of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) seed lectin. **Biochemical and Biophysical Research Communications**. v. 350, p.1050-1055, 2006.

SILVA, F.T.; CUNHA, K.F.; FONSECA, L.M.; ANTUNES, M.D.; HALAL, S.L.M.; FIORENTINI, A. M.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A. R. G. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control *in situ*. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.118, p.107-115, 2018.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. **Food Hydrocolloids**, v.21 n.1, p.1-22, 2007.

SWAIN, B. T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of prunus domestica. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.10, p.63-68, 1959.



TROJAIKE, G.H.; BIONDO, E.; PADILHA, R.L.; BRANDELLI, A.; SANT'ANNA, V. Antimicrobial activity of *Araucaria angustifolia* seed (pinhão) coat extract and its synergism with thermal treatment to inactivate *Listeria monocytogenes*. **Food Bioprocess Technology**. v.12, p.193–197, 2018.

ZANDAVALLI, R.B.; DILLENBURG, L.R.; SOUZA, P.V.D. Growth responses of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) to inoculation with the mycorrhizal fungus *Glomus clarum*. **Applied Soil Ecology**. v. 25, p.245-255, 2004.