



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EMMANUELLE FERREIRA REQUIÃO SILVA**

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA**  
**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DE OITI E PINHÃO**  
**EMPREGANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

Salvador

2021

**EMMANUELLE FERREIRA REQUIÃO SILVA**

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DE OITI E PINHÃO  
EMPREGANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pinto dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos

Salvador

2021

## TERMO DE APROVAÇÃO

EMMANUELLE FERREIRA REQUIÃO SILVA

### “ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DE OITI E PINHÃO EMPREGANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria Pinto dos Santos Ana Maria Pinto dos Santos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos Walter Nei Lopes dos Santos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia Palmeira Campos Vânia P. Campos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Elisabete Machado Maria Elisabete Machado  
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva Erik Galvão Paranhos da Silva  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual de Santa Cruz

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora de Andrade Santana Débora de Andrade Santana  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 28 de janeiro de 2021.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S586 Silva, Emmanuelle Ferreira Requião

Estratégias analíticas para a determinação da composição química da polpa de oiti e pinhão empregando ferramentas quimiométricas / Emmanuelle Ferreira Requião Silva. – Salvador, 2021.

92 f.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ana Maria Pinto dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2021.

1. Físico-química. 2. Alimentos - Análise. 3. Minerais. I. Santos, Ana Maria Pinto dos. II. Santos, Walter Nei Lopes dos. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 543.63

À minha avó Hermínia dos Santos, avô Cosme  
Ferreira e tios(as) Manuel Ferreira, Raimunda  
Ferreira e Maria Ferreira, *in memoriam*, à minha  
mãe Elza Ferreira, meu esposo Giverson  
Carlos, minha família, meus amigos e todos  
que contribuíram para realização dessa  
conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as conquistas e as forças nos momentos decisivos da minha vida.

À minha mãe Elza Ferreira por todo carinho, amor, dedicação, torcida, cobrança e ensinamentos para que os meus objetivos fossem sempre alcançados.

Ao meu esposo Giverson Carlos pelo incentivo e companheirismo nesta fase da minha vida. Além do apoio na coleta de oiti pelas ruas de Salvador e por tantos outros auxílios durante o trabalho científico.

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Maria Pinto dos Santos pela oportunidade de aprendizado, liberdade e incentivo, que contribuíram para o meu desenvolvimento científico ao longo desta jornada acadêmica.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Walter Walter Nei Lopes dos Santos pela confiança e liberdade no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira um profissional humilde e carinhoso com os integrantes do seu grupo GRPQQ.

À Profa. Dra. Mariângela Vieira Lopes Silva por ser sempre muito atenciosa e compreensiva.

Aos professores Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva e Dra. Wagna Piler Carvalho dos Santos pelos compartilhamentos dos saberes científicos.

Ao meu pai Eneilson Requião pelo incentivo nesta conquista.

Ao Florisvaldo Linhares por me ajudar a conquistar mais um dos meus objetivos.

Aos meus tios (as) Maria de Fátima dos Santos, Augusta dos Santos, Josefá Ferreira, Raimundo dos Santos, João dos Santos e Domingos Ferreira e primos (as) Ivanildo Ferreira, Florisvaldo Ferreira, Jailson Ferreira, Fabiana dos Santos, Jesus Augusto dos Santos, Luís Eduardo dos Santos, Roseane dos Santos, Joseane dos Santos, Deilane Ferreira, Diógenes Ferreira, Deivison Ferreira, Diego Ferreira e Ariadne dos Santos pelos momentos felizes em família.

À minha madrinha Sônia Pinheiro e as tias do coração Eliana Viana, Tatiana Badaró, Iolanda Santos, Nadja Costa e Iraci Moureira pelo incentivo nesta caminhada científica.

À profa. Dra. Idália Estevam pela orientação na minha iniciação científica na época da graduação na UNEB.

À profa. Guaraci Mendes por ter notado a minha habilidade na Química no Ensino Médio.

À minha amiga Bruna Rosa que, desde a graduação, até o doutorado, dividindo as atividades experimentais, escrita dos artigos e capítulos de livro e sempre disposta a ouvir os meus desabafos e os momentos felizes.

A todos as minhas amigas, em especial, Silvana Alves, Antônia Sousa, Verônica Oliveira, Simone Carvalho, Nádia Silva por fazerem parte dos momentos felizes e torcendo para meu sucesso.

Aos integrantes do grupo GRPQQ pelo apoio sempre que necessário, especialmente à Luise, Liz, Ivanice, Gissele, Ivana, Ícaro, Cheilane, Fernanda, João Honorato...

Aos integrantes do GPDQA, especialmente à Celeste, Débora, Lucas, Jéssica, Hesron, Geovani e às técnicas Marineuza e Dona Antônia do laboratório de Química da Uneb.

Aos integrantes do grupo GPAN, especialmente Profa. Dra. Clícia Maria de Jesus Benevides, Luciene, Ana Amélia, Bruna, Adila, Moises, Rosemary...

Aos integrantes do grupo GPQA pela colaboração, em singular a profa. Dra. Maria das Graça Korn.

As agências de fomento CAPES, FAPESB e CNPq pelos auxílios financeiros concedidos.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFBA, pelo aprendizado adquirido através do corpo docente e os funcionários Michael, Luciana e Cristiane.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente dona Margarida, Denise e Cristiana.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização desta pesquisa científica.

## **Conquistando o impossível**

(Composição: Jamily Oliveira)

*Acredite que nenhum de nós  
Já nasceu com jeito pra super-herói  
Nossos sonhos a gente é quem constrói*

*É vencendo os limites  
Escalando as fortalezas  
Conquistando o impossível pela fé*

*Campeão, vencedor  
Deus dá asas, faz teu voo  
Campeão, vencedor  
Essa fé que te faz imbatível  
Te mostra o teu valor*

*Tantos records você pode quebrar  
As barreiras você pode ultrapassar  
E vencer*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oiti e suas partes. ....	19
Figura 2 - Os esquemas de neurônios: natural e artificial.....	25
Figura 3 - A) Melhor unidade de correspondência (BMU) etiquetada de acordo com as localizações; B) Matriz de distância; C) Neural mapa mostrando as concentrações da composição centesimal e características físico-químicas da polpa de Oiti.....	37
Figura 4 - Análise multivariada da composição mineral na polpa de oiti: A) gráfico de escore do PCA, B) gráfico de peso de PCA e (C e D) dendrograma usando o método de Ward com distância euclidiana.....	42
Figura 5 - Valores obtidos para <i>mse</i> e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) considerando treinamento, validação, teste e todos.....	50
Figura 6 - Arquitetura de rede ótima obtida para determinação de fenólicos totais...	50
Figura 7 - Imagem mostrando a pinha e os pinhões.....	62
Figura 8 - Representação dos componentes do gráfico de caixa ou <i>boxplot</i> .....	66
Figura 9 - <i>Boxplot</i> da concentração de sódio em amostras de sementes crua e cozidas.....	67
Figura 10 - Gráfico de <i>boxplot</i> com valor do teste de Kruskal Wallis para a comparação da composição mineral entre as amostras crua e cozida. ....	78
Figura 11 - Gráfico de <i>boxplot</i> com o valor médio para a compreensão da variação dos dados e comparação composição centesimal entre as amostras cruas e cozidas. ....	79
Figura 12 - Análise exploratória dos dados dos teores minerais em amostras de pinhão crua e cozida: A) Gráfico <i>biplot</i> resultante da análise de componentes principais e B) Dendrograma usando a distância Euclidiana.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais do ICP OES.....	31
Tabela 2 - Parâmetros analíticos do método empregado para a determinação do teor de minerais por ICP OES.....	39
Tabela 3 - Determinação da composição mineral da polpa de oiti por ICP OES.....	40
Tabela 4 - Determinação da composição centesimal da polpa de oiti.....	43
Tabela 5 - Determinação das características físico-químicas da polpa de oiti.....	45
Tabela 6 - Comparação do perfil químico da polpa de oiti com alguns frutos.....	46
Tabela 7 - Variáveis e níveis usados para otimização do método empregando Redes Neurais Artificiais Algoritmo Genérico para determinação de fenólicos totais.....	48
Tabela 8 - Parâmetros de desempenho obtidos para o algoritmo Redes Neurais Artificiais Algoritmo Genérico e erros. ....	49
Tabela 9 - Resultados da determinação das substâncias bioativas e antinutrientes da polpa de oiti.....	52
Tabela 10 - Parâmetros analíticos dos métodos ICP OES e GF AAS utilizados para a determinação dos elementos em amostras certificadas.....	75
Tabela 11 - Médias de concentrações da composição mineral em pinhão.....	76
Tabela 12 - Médias de concentrações da composição centesimal em pinhão.....	77
Tabela 13 - Comparação dos valores médios das composições minerais e centesimais do pinhão com outras oleaginosas.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Aci** Acidez titulável

**AG** Algoritmos Genéticos

**ANVISA** Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**ANR** Açúcar não redutor

**AR** Açúcar redutor

**AT** Açúcar total

**BON** Amostra de Bonfim

**BRI** Conteúdo de sólidos solúveis

**BMU** Melhor unidade de correspondência (do inglês, *Best Match Unit*)

**Car** Carboidrato

**COM** Amostra de Comércio

**CRM** Material de Referência Certificado (do inglês, *Certified Reference Material*)

**CVI** Amostra de Corredor da Vitória

**DJ** Amostra de Dois de Julho

**DPPH** 2,2-difenil-1-picril-hidrazil

**EMBRAPA** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**EVV** Amostra de Engenho Velho de Brotas

**FA** Fazenda

**FR** Feira

**GAE** Ácido gálico

**GF AAS** Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

**GRA** Amostra de Graça

**HCA** Análise de Componentes Hierárquicos (do inglês, *Hierarchical cluster analysis*)

**HPLC-DAD** Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplado ao detector por arranjo de diodos (do inglês, *High-performance liquid chromatography method coupled to a diode array detector*)

**IAL** Instituto Adolfo Lutz

**ICP OES** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

**IUPAC** União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

**KNN** Redes neurais artificiais de Kohonen (do inglês, *Kohonen artificial neural networks*)

**LD** Limite de Detecção

**LM** Levenberg-Marquardt

**LQ** Limite de Quantificação

**NAZ** Amostra de Nazaré

**NIST** Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*)

**M** Mercado

**MG** Amostra de Minas Gerais

**MGFA** Amostra de Minas Gerais fazenda

**MGFR** Amostra de Minas Gerais feira

**OND** Amostra de Ondina

**PANC** Plantas alimentícias não convencionais

**PC** Componente principal (do inglês, *principal component*)

**PCA** Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal component analysis*)

**PER** Amostra de Pernambuco

**PIT** Amostra de Pituba

**PR** Amostra de Paraná

**PRFA** Amostra de Paraná fazenda

**PRFR** Amostra de Paraná feira

**PRM** Amostra de Paraná mercado

**Pro** Proteína total

**QE** Quercetina

**Rat** *Ratio*

**RCC** Teor de carbono residual (do inglês, *Residual carbon content*)

**RNA** Redes Neurais Artificiais

**RNA-AG** Redes Neurais Artificiais Algoritmo Genérico

**RS** Amostra de Rio Grande do Sul

**RSFA** Amostra de Rio Grande fazenda

**RSM** Amostra de Rio Grande do Sul mercado

**RSD** Desvio Padrão Relativo (do inglês, *Relative standard deviation*)

**SC** Amostra de Santa Catarina

**SCFA** Amostra de Santa Catarina fazenda

**SCM** Amostra de Santa Catarina mercado

**SOM** Mapa de auto-organizáveis (do inglês, *self-organizing map*)

**SP** Amostra de São Paulo

**SPM** Amostra de São Paulo Mercado

**STI** Amostra de Santo Inácio

**TA** Ácido tânico

**TACO** Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

**TFC** Teor de flavonóides totais (do inglês, *Total flavonoid contents*)

**TPC** Teor de fenólicos totais (do inglês, *Total phenolic compounds*)

**Tr** Traço

**TT** Taninos totais

**Umi** Umidade

**USDA** Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (do inglês, *United States Department of Agriculture*)

**UPLC-MS/MS** Cromatografia líquida de ultra performance acoplada à espectrometria de massas Tandem (do inglês, *Ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*)

**Vic** Vitamina C

**VCT** Valor calórico total

## SUMÁRIO

RESUMO .....	15
ABSTRACT.....	16
CAPÍTULO 1.....	17
Triagem do perfil químico da polpa de Oiti ( <i>Licania tomentosa</i> (Benth.) Fritsch.) usando ferramentas quimiométricas.....	17
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
<b>1.1 Oiti (<i>Licania tomentosa</i> (Benth.) Fritsch) .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2 Técnicas quimiométricas para avaliar o perfil químico em alimentos .....</b>	<b>21</b>
<b>1.3 Otimização de método analítico usando algoritmo híbrido.....</b>	<b>25</b>
2 OBJETIVOS.....	27
<b>2.1 Objetivo geral .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>27</b>
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
<b>3.1 Coleta e pré-processamento das amostras .....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Determinação da composição centesimal e características físico-químicas em polpa de oiti.....</b>	<b>28</b>
3.2.1 Materiais, reagentes e soluções.....	28
3.2.2 Instrumentação .....	29
3.2.3 Procedimento para determinação da composição centesimal e características físico-químicas em polpa de oiti.....	29
<b>3.3 Determinação da composição mineral em polpa de oiti por ICP OES.....</b>	<b>30</b>
3.3.1 Materiais, reagentes e soluções.....	30
3.3.2 Instrumentação .....	31
3.3.3 Procedimento de digestão assistida por micro-ondas e material de referência certificado.....	32
<b>3.4 Determinação das substâncias bioativas em polpa de oiti por espectrofotometria UV-VIS.....</b>	<b>32</b>
3.4.1 Materiais e Reagentes e soluções .....	32
3.4.2 Instrumentação .....	33
3.4.3 Preparação do extrato para determinação das substâncias bioativas.....	33
3.4.4 Procedimento para determinação do teor de fenólicos totais (TPC).....	33
3.4.5 Procedimento para determinação do teor de flavonóides totais (TFC).....	34

<b>3.5 Determinação de antinutrientes em polpa de oiti.....</b>	<b>34</b>
3.5.1 Procedimento para determinação do teor de taninos totais (TT) .....	34
3.5.2 Procedimento para determinação do teor de oxalato de sódio (Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	35
<b>3.4 Análise Quimiométrica.....</b>	<b>35</b>
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
<b>4.1 Aplicação de redes neurais artificiais na avaliação de composição centesimal e características físico-químicas.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2 Figuras de mérito para método analítico e avaliação do perfil químico da polpa de oiti .....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Avaliação da composição mineral empregando técnicas de análise multivariada .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Comparação das concentrações de composição centesimal, características físico-químicas e teor de minerais da polpa do oiti com outras frutas .....</b>	<b>42</b>
<b>4.5 Determinação de substâncias bioativas por espectrofotometria molecular</b>	<b>47</b>
4.5.1 Otimização do procedimento utilizado para determinação dos fenólicos totais usando algoritmo híbrido .....	47
4.5.2 Figuras de mérito para método analítico .....	51
4.5.3 Comparação das concentrações de substâncias bioativas e antinutrientes do oiti com outras frutas.....	52
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS .....	54
CAPÍTULO 2.....	61
Avaliação do perfil químico em pinhão ( <i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze) usando análise exploratória com <i>software R</i> .....	61
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	62
<b>1.2 Pinhão (<i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze).....</b>	<b>62</b>
<b>1.2 Técnicas quimiométricas com uso do <i>software R</i> .....</b>	<b>64</b>
2 OBJETIVOS.....	68
<b>2.1 Objetivo geral .....</b>	<b>68</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>68</b>
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	69
<b>3.1 Coleta e pré-processamento das amostras .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2 Determinação da composição mineral e elemento tóxico em pinhão.....</b>	<b>69</b>
3.2.1 Materiais, reagentes e soluções.....	69



3.2.2 Instrumentação .....	70
3.2.3 Procedimento digestão ácida e validação do método .....	71
<b>3.3 Determinação da composição centesimal em pinhão .....</b>	<b>72</b>
3.3.1 Materiais, reagentes e soluções .....	72
3.3.2 Instrumentação .....	72
3.3.3 Procedimento para determinação da composição centesimal em pinhão .....	73
<b>3.4 Análise estatística .....</b>	<b>74</b>
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	74
<b>4.1 Parâmetros analíticos do método empregado e avaliação do perfil químico.....</b>	<b>74</b>
<b>4.2 Análise descritiva da composição centesimal e de minerais em pinhão com <i>software R</i>.....</b>	<b>78</b>
<b>4.3 Avaliação da composição de minerais empregando análise exploratória de dados com <i>software R</i>.....</b>	<b>80</b>
<b>4.4 Comparação das concentrações da composição química do pinhão com outros alimentos vegetais .....</b>	<b>82</b>
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
REFERÊNCIAS .....	86

## RESUMO

Este trabalho investigou a composição química da polpa de oiti e pinhão empregando ferramentas quimiométricas. O capítulo 1 encarrega-se da abordagem do oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch.), fruta nativa do Brasil, pouco utilizada na dieta humana devido à escassez de informações sobre sua caracterização nutricional. Neste trabalho, composição centesimal, caracterização físico-química, composição mineral, substâncias bioativas e antinutrientes de polpa de oiti foram investigadas. Técnicas de análise multivariada (Rede Neural de Kohonen, PCA e HCA) foram usadas para avaliar se havia diferenças significativas entre as amostras coletadas em diferentes bairros da cidade de Salvador, Bahia, Brasil, quanto à composição nutricional. O algoritmo híbrido RNA-AG foi aplicado para otimizar o método usado para determinação de substâncias fenólicas totais. Para determinação dos multi-elementos de Ca, Cu, K, Mg, Mn, P e Zn foi empregada a técnica Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) nas amostras que foram digeridas em fornos de micro-ondas usando a mistura oxidativa de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O teor de carbono residual foi determinado para avaliar a eficiência do procedimento de digestão ácida. A exatidão do método foi confirmada pela análise do material de referência certificado de folhas de espinafre (1570a) e folhas de maçã (1515) do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST). Os resultados indicam que a polpa de oiti pode contribuir para a saúde humana, devido o seu valor nutricional e suas propriedades antioxidantes naturais, possibilitando aplicações na indústria farmacêutica e no desenvolvimento de novos produtos alimentícios. No capítulo 2, o foco do estudo foi o pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) rica em nutrientes e o sabor neutro pode ser muito versátil na culinária sul-americana. Dessa forma, o estudo teve como objetivo determinação e avaliação quimiométrica dos minerais, composição centesimal e chumbo no pinhão (crua e cozida), comercializados em cinco estados brasileiros, tais como: Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A metodologia empregada consistiu na digestão ácida da amostra de pinhão (cru e cozido) de cinco estados brasileiros na mistura  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  em bloco digestor. A análise exploratória foi realizada com utilização de ferramentas quimiométricas gerando os gráficos de *Boxplot*, PCA e HCA no *software* R, permitiu obter informações relevantes quanto o efeito do cozimento nos minerais presentes nos pinhões. Com isso, foi possível discriminar as amostras quanto às formas de preparo (crua e cozida), em que as amostras cruas indicaram as maiores concentrações dos analitos analisados, entretanto as amostras cozidas apresentaram lixiviação dos nutrientes para água de cozimento, durante o processo de cocção. Assim, essas informações são necessárias para melhor compreensão do valor nutricional do pinhão brasileiro, podendo ser usadas no desenvolvimento de novos pratos culinários e nas dietas terapêuticas.

**Palavras-chave:** Oiti. Pinhão. Composição química. Análise exploratória. Ferramentas quimiométricas.

## ABSTRACT

This work investigated the chemical composition of oiti pulp and pine using chemometric tools. Chapter 1 deals with the oiti approach oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch.), native fruit from Brazil, which is not vastly utilized in human diet due to the scarcity of information about its nutritional characterization. In this paper, the proximate composition, physical-chemical characterization, mineral content, bioactive compounds and antinutrients of oiti pulp were investigated. Multivariate analysis techniques (Kohonen Neural Network, PCA and HCA) were used to evaluate whether there were significant differences among the samples collected in different neighborhoods in the city of Salvador, Bahia, Brazil, regarding to nutritional composition. RNA-AG hybrid algorithm was applied to optimize the method used for total phenolic compounds determination. For multi-element determination of Ca, Cu, K, Mg, Mn, P and Zn by means of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) in samples were digested in microwave ovens using HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidative mixture. Residual carbon content was determined to evaluate the efficiency of acid digestion procedure. The method accuracy was confirmed by spinach leaves certified reference material analysis (1570a) and apple leaves (1515) from the National Institute of Standards and Technology (NIST). The results indicate that oiti pulp can contribute to human health due to its nutritional value and its natural antioxidant properties, enabling applications in the pharmaceutical industry and new food products development. In chapter 2, the focus of the study was the pine (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) rich in nutrients and the neutral flavor can be very versatile in South American cuisine. Thus, the study aimed to determine and chemiometrically evaluate minerals, proximate composition and lead in pine (raw and cooked), marketed in five Brazilian states, such as: Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul. The methodology used consisted of pine sample acid digestion (raw and cooked) from five Brazilian states in HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture in a digester block. The exploratory analysis was carried out by usage of chemometric tools generating Boxplot, PCA and HCA graphs in R software, thus allowing to get relevant information regarding the cooking effect on the minerals present in the pine. Therefore, it was possible to discriminate the samples regarding the preparation methods (raw and cooked), in which the raw samples indicated the highest concentrations of the analyzed analytes, although the cooked samples showed leaching of nutrients into the cooking water during cooking process. Therefore, this information is necessary for a better understanding of Brazilian pine nutritional value, which can be used in the development of new culinary dishes and for therapeutical diets.

**Keywords:** Oiti. Pine. Chemical composition. Exploratory analysis. Chemometric tools.

## CAPÍTULO 1

**Triagem do perfil químico da polpa de Oiti (*Licania tomentosa*  
(Benth.) Fritsch.) usando ferramentas quimiométricas**

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 Oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch)

Embora incipientes, há muitos estudos hoje desenvolvidos no Brasil sobre as chamadas Plantas Alimentícias Não Convencionais – PANC's – termo criado pelo professor e biólogo Valdely Ferreira Kinupp em 2008 para designar plantas com potencial alimentício que não são inseridas, usualmente, na dieta humana, podendo ser nativas, exóticas, espontâneas ou cultivadas. O termo PANC's é usado para designar plantas que apresentam pouca disseminação na indústria alimentícia e no ramo da agricultura podendo também ser empregado em plantas que possuem processamento diferente do habitual (BRASIL, 2010; PEDROSA *et al.*, 2012; PROENÇA *et al.*, 2018; LEAL; ALVES; HANAZAKI, 2018). As PANCs possuem partes comestíveis como caules, folhas, frutos, flores, inflorescências, sementes e rizomas, que podem ser consumidas *in natura* ou processadas (DUHAN; CHAUHAN; PUNIA, 1992; KINUPP; LORENZI, 2014; KELEN *et al.*, 2015; LEAL; ALVES; HANAZAKI, 2018).

Com cerca de 390.000 espécies de plantas conhecidas, apenas 15 espécies, como trigo, soja, cana-de-açúcar, representam 90% do consumo mundial (TULER; PEIXOTO; DA SILVA, 2019). No entanto, a busca por alimentos alternativos vem proporcionando um maior consumo das PANC's ao considerar o fácil manejo, a ausência de agrotóxicos e por serem consideradas uma fonte rica de nutrientes. Alguns estudos mostram que PANCs têm alto valor nutricional, contendo altos teores de minerais, vitaminas, fibras e substâncias bioativas, que são fundamentais para a saúde humana. Entre estes incluem: Arumbeva (*Opuntia monacantha*), Begônia (*Begonia cucullata*), Buva (*Conyza bonariensis*), Capuchinha (*Tropaeolum majus*), Mostarda (*Brassica juncea*), Taioba (*Xanthosoma sagittifolium*) (KELEN *et al.*, 2015), Cocona (*Solanum sessiliflorum Dunal*) (SERENO *et al.*, 2018), entre outros PANCs.

Outra PANC importante é a *Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch. (Figura 1), que é planta nativa da flora brasileira pertencente à família *Chrysobalanaceae*. Esta planta só pode ser encontrada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil e é popularmente conhecida como "oiti", "oiti-mirim", "oiti-da-praia", "oiti-cagão", "goiti", entre outros termos (ANDRADE; ZOGHBI; MAIA, 1998). A árvore do oiti é utilizada

na arborização urbana e ornamental devido à sua adaptação às regiões de altas temperaturas (CASTILHO; KAPLAN, 2008). No entanto, não tem sido muito explorado como alimento na dieta humana e nas atividades agroindustriais, causando grande perda de matéria-prima. A polpa do oiti tem cor amarela e alta quantidade de amido, o que permite seu uso para diversas aplicações alimentícias, tais como: sucos, licores, doces, pães, biscoitos, entre outras. Além disso, a polpa pode ser desidratada a fim de utilizar a fruta como incremento em diversos alimentos e produtos, o que aumenta a aceitabilidade no mercado (DE SOUSA *et al.*, 2011).

**Figura 1** - Oiti e suas partes.



Fonte: <https://br.pinterest.com/pin/475411304397229395/>

Alguns estudos fitoquímicos e farmacológicos sobre *Licania tomentosa* (Benth.) mostram novas aplicações potenciais do fruto nas indústrias farmacêuticas e alimentícias (FEITOSA; XAVIER; RANDAU, 2012). Fernandes *et al.* (2003) realizaram o isolamento de pentacíclicotriterpenos em folhas e frutos de *Licania tomentosa*. O fruto apresentou atividade citotóxica através de dois triterpenos (ácidos oleanólico e pomólico), os quais inibiram o crescimento e induziram apoptose de uma linha celular de eritroleucemia (K562), evidenciando o potencial como agentes antitumorais para o tratamento da leucemia. Castilho, de Oliveira e Kaplan (2005) isolaram o licanolido (uma nova lactona de triterpenos), ácidos

betulínico e palmitoléico das frutas frescas de *Licania tomentosa*. Castilho e Kaplan (2010) relataram a identificação e isolamento de treze compostos químicos voláteis das classes de monoterpenos, ésteres alifáticos, álcoois, cetonas e aldeídos, que são constituintes essenciais comuns nos aromas das frutas.

A caracterização dos parâmetros físico-químicos, bem como a determinação da composição centesimal, mineral e substâncias bioativas de alimentos vegetais promovem ações e inovações para a elaboração de geléias, sorvetes, pães, geléias, biscoitos, sucos, xaropes, entre outros produtos. Estudos sobre a composição química têm demonstrado o potencial nutricional das frutas para a elaboração e formulação de dietas terapêuticas (ORSI *et al.*, 2012; LLORENT-MARTÍNEZ *et al.*, 2013; CORRALES *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

Silva e colaboradores (2020) determinaram a composição centesimal, as características físico-químicas e os multielementos em amostras de polpa de oiti coletadas em diferentes bairros de Salvador-Bahia. Os autores aplicaram os mapas auto-organizáveis de Kohonen para composição centesimal e características físico-químicas desse fruto, em que notaram a discriminação das amostras possivelmente influenciada pela ação dos fatores externos podendo afetar a absorção de nutrientes pela planta. Também perceberam que os valores obtidos para açúcares podem apresentar um grande potencial para utilização em processos fermentativos. Esse estudo da composição química foi fundamental para valorização e inserção desta PANC no desenvolvimento de novos pratos culinários.

Moreira-Araújo *et al.* (2019) avaliaram teores de fenólicos totais, antocianinas, carotenóides totais, vitamina C e antioxidante DPPH na polpa de três frutos obtidos no Cerrado brasileiro. Notaram elevados teores de fenólicos totais, carotenóides e atividade antioxidante na polpa de oiti quando comparados aos frutos tropicais brasileiros. A presença de carotenóides totais é considerada precursora da vitamina A que contribui para prevenir problemas de visão. Essas informações foram valiosas para agregar as características nutricionais e funcionais desse fruto tropical.

Pesquisas envolvendo o oiti mostram que se trata de uma espécie com alto teor de substâncias bioativas como polifenóis e flavonóides tornando uma fruta com boa atividade antioxidante. Essa característica está atribuída à capacidade de prevenir o surgimento de doenças cardiovasculares, doenças do sistema nervoso e câncer. Os autores avaliaram que a polpa e as sementes desse fruto apresentam excelentes fontes de fibras, vitaminas e minerais, considerando que podem ser

usados na área alimentícia (DE MEDEIROS *et al.*, 2020). Outras espécies presentes nos frutos são os antinutrientes (nitritos, fitatos, taninos e oxalatos). Esses são compostos que a depender da concentração pode provocar reações tóxicas ou mesmo interferindo na digestibilidade e biodisponibilidade de determinados nutrientes (CAMPOS *et al.*, 2011).

## 1.2 Técnicas quimiométricas para avaliar o perfil químico em alimentos

Em face da variedade e complexidade de fenômenos que emanam no torno do homem, verifica-se atualmente um quantitativo vasto de informações e dados que abarca diversos aspectos das atividades humanas em distintas áreas de conhecimento e que demandam análises a partir de variáveis diferentes. Para além dos avanços proporcionados com o advento das novas tecnologias, é necessário o uso de procedimentos/instrumentos analíticos e de interpretação de dados que auxiliem de modo mais adequado e eficiente o gerenciamento da produtividade.

Em relação a ferramentas de análise, sobretudo, na área de Química, a análise estatística multivariada reúne métodos e técnicas que interseccionam variáveis em vista de uma interpretação de dados com base na teoria. Além de abranger um quantitativo de variáveis considerável, essa análise tanto condensa os dados quanto facilita as interpretações (FERREIRA, 2015).

Em vista da verificação de semelhanças ou das relações que são estabelecidas entre variáveis sem considerar a identidade das amostras, é possível valer-se dos métodos de análise multivariada de cunho exploratório e não supervisionado, quais sejam: a análise de agrupamentos hierárquica (*Hierarchical Cluster Analysis*) – HCA; a análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*) – PCA; as redes neurais artificiais (mapas auto-organizáveis de Kohonen); método das *k-means* e método *Fuzzy c-means* podem ser usadas para discriminar dados de composição química obtida a partir da análise de alimentos vegetais (FERREIRA, 2015; DOS SANTOS *et al.*, 2017; MINGOTI, 2013; POTORTÌ *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2019; AZEVEDO *et al.*, 2019; RODRIGUES SÁ *et al.*, 2019).

Utilizada pela Biologia no estudo de espécies e famílias, sendo originária da taxonomia numérica, a HCA visa à classificação das amostras, de modo a agrupá-



las conforme as diferenças e a similaridade entre elas. A aplicabilidade desse método está para a redução do número de dados em vista da minimização de sua dimensão, promovendo o aumento da homogeneidade interna dentro dos grupos e a diminuição da heterogeneidade entre eles, possibilitando a detecção de anomalias entre as amostras (FERREIRA, 2015).

Em vista da averiguação de similaridades entre amostras e suas respectivas tendências, a HCA constitui-se em importante, útil e eficaz método, posto que, por meio de um dendrograma (gráfico bidimensional – árvore hierárquica), é possível agrupar as amostras conforme a distância média (variância) entre elas no que tange às semelhanças, sobretudo por meio do método de Ward (KHARE; BARUAH; RAO, 2011; SILVA, 2015).

Inicialmente aplicada à área da psicologia e apresentada por Karl Pearson (1901) e, mais tarde, por Hotelling (1930), a PCA visava à redução das dimensões espaciais das amostras e à criação de novas variáveis ortogonais. Essa análise viabiliza a investigação de um número significativo de dados disponíveis ocasionando ainda a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, de sorte que as informações não acusem perdas relevantes (FERREIRA, 2015). Esse método, segundo Mingoti (2013), transforma um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão – componentes principais –, e cada componente principal constitui-se em uma combinação linear de todas as variáveis originais.

No tratamento de dados relacionados a alimentos, há de se considerar a PCA como importante ferramenta quimiométrica, dado o volume e a variância de informações, sendo possível a utilização de um número reduzido de componentes; em contrapartida, são relegados às PCs finais os dados irrelevantes. Trata-se a PCA de um método exploratório auxiliar na formulação de hipóteses gerais com base nas informações colhidas, separando-as conforme o grau de importância, como uma espécie de triagem, e definindo a estrutura dos dados a partir da elaboração de gráficos de *scores* – composição em relação às amostras – e *loadings* – composição em relação às variáveis – (CORREIA; FERREIRA, 2007), o que possibilita ponderar a influência de cada variável em cada amostra (MINGOTI, 2005).

Dos Santos e colaboradores (2019) aplicaram PCA e HCA nos dados de composição mineral das amostras de raízes de batata-doce de polpa branca crua, quanto ao cultivo convencional e orgânico. Os resultados demonstraram a formação

de dois grupos com as amostras de batata-doce do cultivo orgânico e convencional, tanto no PCA e no HCA, em que o cultivo orgânico apresentou maiores concentrações de minerais do que o convencional. Logo, os autores sugeriram que o cultivo orgânico é uma boa alternativa para suplementação nutricional, porque apresentaram maiores concentrações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e P, entretanto, o cultivo convencional apresentou níveis mais elevados de Na, servindo como alerta para os hipertensos.

Santos *et al.* (2020b) mostraram a quantificação dos metais em folhas de aipim crua, cozida e fermentada com aplicação das ferramentas estatísticas (PCA e HCA). Os autores perceberam a formação de dois grupos que foram divididos em: amostras cruas com altos teores dos elementos Ca, Cu, K, Mg, Mn e Zn e amostras cozidas e fermentadas menores teores dos elementos citados, isto influenciado pela lixiviação dos minerais durante o processo de cozimento e fermentação das folhas de aipim. Também notaram que o processo de fermentação teve maior perda de nutrientes, devido à etapa de reposição de água a cada 24h durante 3 dias. Assim, os resultados desta avaliação demonstraram que existem diferenças entre as amostras de acordo com o tipo de tratamento submetido.

Com relação a análise química e instrumentos de análise, muitas e múltiplas são as técnicas hoje disponíveis para a coleta, mensuração, tratamento e interpretação de dados, e a análise multivariada tem sido uma das principais ferramentas de que os pesquisadores têm lançado mão para o tratamento de dados químicos. Muitos avanços podem ser constatados nesse sentido, posto que a quimiometria tem-se constituído em método de densa eficácia na extração de dados que, pela análise univariada, possivelmente, não alcançaria (BEEBE; KOWALSKI,1987).

A Rede Neural Artificial (RNA) foi desenvolvida pelos pesquisadores Warren McCulloch e Walter Pitts na década de 40, onde fundamentam a tentativa de reproduzir a capacidade da rede de neurônios biológicos de desempenhar tarefas complexas. Ela funciona como o cérebro humano através de modelo computacional, em que os neurônios artificiais criam conexões com outros neurônios de forma específica para determinada finalidade. Atualmente, essa RNA é conceituada como um processador com capacidade de extrair conhecimento experimental para usá-lo em modelos de previsão, métodos de classificação e otimização experimental (SAUTHIER, 2017).

Dentre os tipos de redes neurais artificiais não-supervisionadas que podem atuar na análise exploratória dos dados estão os mapas auto-organizáveis de Kohonen, desenvolvido pelo Teuvo Kohonen. Essa rede de Kohonen contém somente uma unidade de entrada e uma unidade de processamento, em que os neurônios estão ligados aos seus vizinhos mais próximos (DE SANTANA, 2017). Os *clusters* são formados pelo agrupamento das amostras que levam em consideração a similaridades das informações coletadas. Ou seja, os resultados sofrem modificações e a rede neural vai sendo treinada até obter uma configuração estável a cada nova análise de dados (LEMES; PINO JÚNIOR, 2008).

A modelagem de rede neural artificial por ser um método interessante está crescendo a sua aplicação em pesquisas envolvendo a área alimentícia, pois possibilita a estimativa e a previsão das propriedades dos alimentos, além dos parâmetros relacionados aos processos. Vários são os trabalhos encontrados na literatura com aplicação de redes neurais artificiais em diferentes matrizes comestíveis, tais como: oiti (SILVA *et al.*, 2020), farinhas de sementes oleaginosas (DE MAGALHÃES *et al.*, 2020), manga (SAUTHIER *et al.*, 2019), pétalas de rosa (DOS SANTOS *et al.*, 2018), maracujá (NOVAES *et al.*, 2017), dentre outros.

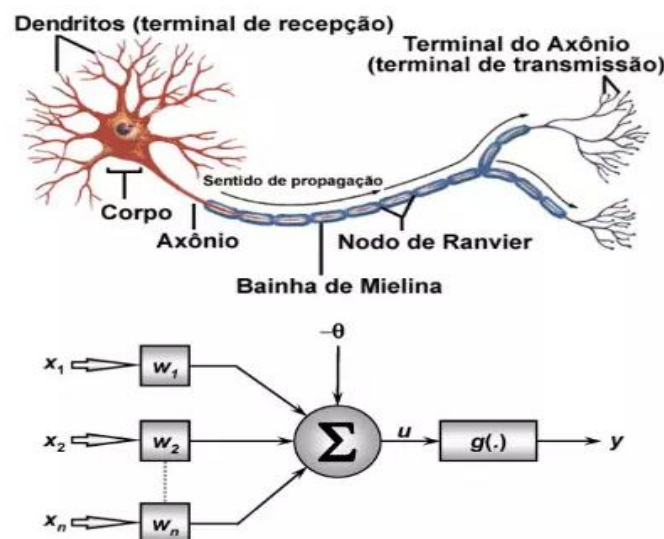
Santos e colaboradores (2020a) utilizaram redes neurais de Kohonen que mostraram à formação de grupos correspondentes aos teores de fenólicos totais, flavonóides totais, antocianinas totais e atividade antioxidante DPPH para nove frutos diferentes (sapoti, acerola, goiaba, jambo, damasco, banana, manga, *goji berry* e atemoia). Os autores perceberam a formação de um grupo formado por amostras de jambo, cuja separação foi determinada através das altas concentrações de fenólicos totais e flavonóides totais quando comparados com outros frutos. Já o outro *cluster* formado por amostras de acerola contém as melhores concentrações dos fenólicos totais, flavonóides totais e antocianinas totais do que os demais frutos. O último grupo de amostras que tinham concentrações baixas de fenólicos em comparação com acerola e jambo. Nesse mesmo grupo, o damasco foi distinguido pela influência de sua capacidade antioxidante no ensaio de DPPH.

### 1.3 Otimização de método analítico usando algoritmo híbrido

Atualmente, estratégias de inteligência artificial têm sido empregadas para otimizar procedimentos analíticos oferecendo como principais vantagens a redução do número de experimentos e o custo do processo experimental, além de avaliar as interações entre os fatores estudados, quando comparada com a abordagem univariada tradicional. Nesse contexto, as Redes Neurais Artificiais (RNA) têm sido aplicadas com sucesso na otimização de diversos processos, quando combinadas com algoritmos genéticos, os quais são frequentemente utilizados como algoritmos de treinamento de RNA, resultando em um algoritmo híbrido (XI *et al.*, 2013; YAGHINI; KHOSHRAFTAR; FALLAHI, 2013; MOREIRA *et al.*, 2019).

A RNA é um processador paralelo massivamente distribuído composto de unidades de processamento simples chamados neurônios (Figura 2). A comunicação desses neurônios ocorre por meio de sinapses, caracterizadas por pesos que têm a função de ponderar os sinais de entrada. Os sinais de entrada com os respectivos pesos são somados, constituindo uma combinação linear. Após esse processo, um viés é aplicado para alterar a entrada do sinal em uma função de ativação que limitará a faixa de amplitude do sinal (HAYKIN, 2009). Em suma, um neurônio  $k$  pode ser modelado como nas Equações (1 e 2):

**Figura 2** - Os esquemas de neurônios: natural e artificial.



$$v_k = \sum_{j=1}^m w_{kj}x_j + b_k \quad (1) \quad e$$

$$y_k = \varphi(v_k) \quad (2)$$

Equações (1 e 2)

Onde  $v_k$  é definido como potencial de ativação,  $x_1, x_2, \dots, x_m$ , sinais de entrada  $w_{k1}, w_{k2}, \dots, w_{km}$  os pesos,  $b_k$  o viés,  $y_k$  saída de neurônio  $k$  e  $\varphi(\cdot)$  a função de ativação. As funções de transferência são usadas para problemas não lineares do mundo real ou alternativamente quando os parâmetros nominais do modelo têm comportamento próximo ao linear entre outras opções avançadas. As funções de transferência atuam da camada de entrada para a camada oculta e da camada oculta para a camada de saída, respectivamente. A avaliação do erro geralmente usa o erro médio quadrático que implica avaliação do erro gerado pelo sinal  $y$  e a saída da RNA minimizada por ajustes finamente ajustados  $w$  e  $b$  até atingir um estado estacionário quando o estágio de aprendizagem termina (HAYKIN, 2009).

Algoritmos Genéticos (AGs) são processos heurísticos de otimização global baseados em teorias evolutivas, são uma metáfora para o processador de evolução natural inspirado na teoria evolutiva de Charles Darwin's. A regra determinística é baseada na seleção natural dos melhores indivíduos e os termos estocásticos são baseados no processo de cruzamento entre os pais e mutações ocasionais que alguns indivíduos podem apresentar (KHAJEH; KAYKHAI; SHARAFI, 2013; SIVANANDAM; DEEPA, 2007).

Os AGs se opõem à técnica de escalada, que pode ser facilmente contida nos mínimos locais. Neles, uma população de indivíduos é criada e exposta a operadores genéticos: seleção, cruzamento e mutação, operadores que imitam o processo evolutivo e, conseqüentemente, criam uma nova população com características herdadas. Isso é repetido em um processo iterativo até que a convergência seja alcançada (SIVANANDAM; DEEPA, 2007). Uma característica prática do AG é que ele é adequado para aplicar a otimização de restrição, ou seja, genes ou parâmetros de amostra podem ser usados para maximizar o processo (KHAJEH; KAYKHAI; SHARAFI, 2013).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a composição centesimal, características físico-químicas, composição mineral, substâncias bioativas e antinutrientes em polpa de oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch) tratando os dados por meio de ferramentas quimiométricas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição centesimal (umidade, cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos), características físico-químicas (acidez titulável, pH, vitamina C, teor de sólidos solúveis, *ratio*, açúcar redutor, açúcar não redutor, açúcar total e valor calórico total), teores de minerais (cálcio (Ca), cobre (Cu), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), fósforo (P) e zinco (Zn)), substâncias bioativas (fenólicos totais e flavonóides totais) e antinutrientes (taninos totais e oxalato de sódio) em amostras de polpa de oiti coletadas na cidade de Salvador no estado da Bahia, Brasil.
- Validar os métodos propostos através das figuras de méritos, tais como: exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção e limite de quantificação para comprovar a aplicabilidade à matriz.
- Utilizar as Redes Neurais Artificiais do tipo mapas auto-organizáveis de Kohonen para avaliar a composição centesimal e características físico-químicas do fruto.
- Aplicar Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Componentes Hierárquicos (HCA) para avaliar a composição mineral em polpa de oiti.
- Otimizar o método analítico por meio do algoritmo híbrido que possibilite a determinação de fenólicos totais nessa matriz.
- Contribuir com a geração de dados para a Tabela de Composição de Alimentos para este tipo de PANC.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Coleta e pré-processamento das amostras**

Os frutos de oiti foram coletados em onze locais diferentes da cidade de Salvador, estado da Bahia, Brasil. As amostras foram coletadas nos seguintes bairros: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engelho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI), durante os meses de janeiro e fevereiro de 2017, esse período corresponde a época do amadurecimento dos frutos. No laboratório, os frutos foram pré-selecionados manualmente, através da observação do aspecto físico, depois foram lavados com água corrente e ultrapura, seguidas do processo de separação da polpa do fruto da sua semente com ralador de plástico. Posteriormente, as polpas das diferentes localidades foram embaladas em sacos plásticos e armazenados em freezer com temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por dois dias e liofilizado por quatro dias (96 h). Em seguida, as amostras foram trituradas no liquidificador e armazenadas em recipientes plásticos dentro de um dessecador até o momento da análise.

#### **3.2 Determinação da composição centesimal e características físico-químicas em polpa de oiti**

##### **3.2.1 Materiais, reagentes e soluções**

Para preparar todas as soluções, a água ultrapura com resistividade obtida de  $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$  foi utilizado o sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, MA, EUA). Todos os reagentes e solventes usados em todos os experimentos foram de alto grau de pureza obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Os reagentes usados para determinar a composição centesimal e características físico-químicas foram: ácido ascórbico, sulfato de amônio, ácido bórico, verde de bromocresol, solução tampão (pH = 4,0, 7,0 e 9,0), carbonato de cálcio, sulfato de cobre, sódio e tartarato de potássio, monohidrato de D-glicose, ácido clorídrico, laranja de metila, vermelho de metila, azul de metileno, éter de petróleo, fenolftaleína, biftalato de potássio,

iodato de potássio, iodeto de potássio, sulfato de potássio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e amido.

### 3.2.2 Instrumentação

Uma balança analítica (modelo ALC/210.4, Sartorius, Goettingen, Alemanha) foi usada para pesar as amostras e os reagentes sólidos. Para quantificar a composição centesimal foi utilizado: estufa (modelo Q317M, QUIMIS, São Paulo, Brasil) para a determinação de umidade, mufla (modelo Q318S, QUIMIS, São Paulo, Brasil) para a quantificação do teor de cinzas, bateria de extração do tipo sebelina (modelo Q308-26B, QUIMIS, São Paulo, Brasil) para a determinação do teor de lipídios totais, destilador de nitrogênio (modelo MA-036, Marconi, São Paulo, Brasil) para a determinação de proteínas totais. Para determinar as características físico-químicas foi usado um refratômetro abbe foi usado (modelo Q767-2, QUIMIS, São Paulo, Brasil) para quantificar os sólidos solúveis e um pHmetro Digimed DM20 (São Paulo, Brasil) para medidas de pH das amostras de polpa de oiti a 25 °C.

### 3.2.3 Procedimento para determinação da composição centesimal e características físico-químicas em polpa de oiti

A composição centesimal (umidade, cinzas, lipídios, proteínas e carboidratos) e características físico-químicas (acidez titulável, pH, vitamina C, teor de sólidos solúveis, *ratio*, açúcar redutor, açúcar não redutor, açúcar total e valor calórico total) da polpa de oiti foram determinados de acordo com as metodologias analíticas descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). O valor calórico foi determinado de acordo com os fatores de conversão de Atwater. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

A umidade foi determinada pelo método de secagem direta até constante peso a 105 °C. O teor de cinzas foi quantificado após calcinação das amostras em mufla aquecido a 550 °C. O teor de lipídios totais na amostra seca foi determinado pela extração usando solvente éter de petróleo em um aparelho Soxhlet. A quantificação das proteínas totais foi realizada pelo método Kjeldahl usando o fator 6,25 para a conversão de nitrogênio e o teste de recuperação usando o padrão de



sulfato de amônio. A porcentagem de carboidratos totais foi calculada pela diferença entre 100 e a soma de umidade, cinzas, lipídios totais e proteínas totais.

A acidez titulável foi determinada por titulação usando solução padrão de NaOH 0,0998 mol L<sup>-1</sup>, e 1,0% m v<sup>-1</sup> fenolftaleína em etanol. O pH das amostras foi medido por leitura direta em um potenciômetro digital, previamente, calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 9,0. A determinação da vitamina C foi realizada pelo método de titulação iodometria com iodato de potássio, e a validação do método analítico foi realizada usando padrão de ácido ascórbico. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi medido no refratômetro. O *ratio* foi calculado dividindo o teor de sólidos solúveis (°Brix) por acidez. Os açúcares redutores e não redutores foram determinados pelo método de Eynon-Lane com base na titulação de oxidação do cobre. Os açúcares totais foram calculados pela soma dos redutores e açúcares não redutores. O valor calórico total foi calculado somando a multiplicação dos fatores de conversão de Atwater por 4 kcal g<sup>-1</sup> para o teor de carboidratos totais e proteínas totais, e por 9 kcal g<sup>-1</sup> para lipídios totais.

### **3.3 Determinação da composição mineral em polpa de oiti por ICP OES**

#### **3.3.1 Materiais, reagentes e soluções**

A água ultrapura com resistividade obtida de 18,2 MΩ cm foi utilizado o sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, MA, EUA) para preparar todas as soluções. Todos os experimentos utilizaram os reagentes e solventes com alto grau de pureza obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e os materiais de referência certificados de folhas de maçã (CRM 1515) e folhas de espinafre (CRM 1570a) foram adquiridos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, MD, EUA).

Para determinar a composição mineral nas amostras e validação do método analítico foram usados: ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e CRMs de folhas de maçã (1515) e folhas de espinafre (1570a). As soluções padrão utilizadas para preparar a curva de calibração foram feitas por diluições apropriadas das soluções estoque dos elementos Ca, Cu, K, Mg, Mn, P e Zn (1000a 4000 mg L<sup>-1</sup>). Para

determinar o teor de carbono residual, uma solução estoque de 20000 mg L<sup>-1</sup> de carbono foi preparado com ácido cítrico. A vidraria e materiais usados nas etapas da análise foram lavados com água corrente, detergente (EXTRAN) e água desionizada, em seguida mantida em banho de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a 10% (v v<sup>-1</sup>) para descontaminação por 24 h. Posteriormente, lavados com água ultrapura e secos à temperatura ambiente.

### 3.3.2 Instrumentação

Uma balança analítica (modelo ALC/210.4, Sartorius, Goettingen, Alemanha) foi usada para pesar as amostras e CRMs. Para a decomposição ácida de amostras de polpa de oiti, CRMs (folhas de maçã e folhas de espinafre) e em branco foi usado um forno de micro-ondas (modelo Milestone Start E, Sorisole, Itália). A determinação de multielementos das amostras digeridas foi realizada por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (OPTIMA 7300 DV, PerkinElmer, EUA), com um sistema visualizado axial e radial, detector de dispositivo de carga acoplada, câmara ciclônica e um nebulizador GemCone TM - BaixoFluxo. Os parâmetros instrumentais do ICP OES estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Parâmetros instrumentais do ICP OES.

Parâmetros Instrumentais	Valor/especificação
Potência da RF (kW)	1,3
Detector	CCD
Câmara de nebulização	<i>Sturman-Masters</i>
Nebulizador	Ranhura em V (V-Groove)
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Fluxo de gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Fluxo da bomba de amostra	0,70
Tempo de leitura das replicatas (s)	1,0
Tempo de estabilização do instrumento (s)	15
Rotação bomba (rpm)	15
Linhas espectrais selecionadas (nm)	C (I) 193,030      Mn (II) 259,372 Ca (II) 422,673      P (I) 214,914 Cu (I) 327,393      Zn (I) 213,857 K (I) 766,490 Mg (I) 279,077

Fonte: Próprio autor.

I - Linha atômica; II - Linha atômica.

### 3.3.3 Procedimento de digestão assistida por micro-ondas e material de referência certificado

Aproximadamente 150 mg de cada amostra de polpa de oiti liofilizadas foram colocadas nos recipientes de digestão em forno de micro-ondas. Em seguida, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados, sob pré-digestão por 1 hora em temperatura ambiente. Depois disso, 1,0 mL de peróxido de hidrogênio a 30% (v v<sup>-1</sup>) e 4,5 mL de água ultrapura foram adicionados. Posteriormente, as amostras foram digeridas no programa de aquecimento com temperatura máxima de 200 °C e potência de 500 W por 30 minutos e ventilação de 30 minutos. Após o resfriamento, as digestões foram transferidas quantitativamente para tubos falcon e diluídos para 12 mL com água ultrapura. O material de referência certificado de oiti não foi encontrado para compra, logo a exatidão do método foi avaliada pela análise dos materiais de referência certificados de folhas de maçã (CRM 1515) e folhas de espinafre (CRM 1570a) do Instituto Nacional de Padrões e tecnologia (NIST). Além disso, foi determinada a acidez total por meio da titulação ácido-base dos digeridos. Posteriormente, as amostras, brancos e CRM's digeridos a leitura foi realizada no ICP OES, cujos resultados foram convertidos de base seca para base úmida.

## 3.4 Determinação das substâncias bioativas em polpa de oiti por espectrofotometria UV-VIS

### 3.4.1 Materiais e Reagentes e soluções

Para preparar todas as soluções, água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩ cm obtida do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes e solventes usados em todos os experimentos eram de alto grau de pureza (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os seguintes reagentes foram usados para determinar a substâncias bioativas e antinutrientes: cloreto de alumínio, reagente de Folin-Ciocalteu, ácido gálico, metanol, permanganato de potássio, quercetina, carbonato de sódio, ácido sulfúrico e ácido tânico.

### 3.4.2 Instrumentação

Os seguintes equipamentos foram usados para a determinação das substâncias bioativas (fenólicos totais e flavonóides totais) e antinutrientes (taninos totais): uma balança analítica modelo ALC/210.4 (Sartorius, Goettingen, Alemanha), um liofilizador modelo K202 (Liotop, São Paulo, Brasil), uma placa de aquecimento modelo Q313I22 (Quimis, São Paulo, Brasil), um vórtex modelo QL-901 (Biomixer, São Paulo, Brasil) e um espectrofotômetro modelo SP-22 UV-Vis (Biospectro, Paraná, Brasil).

### 3.4.3 Preparação do extrato para determinação das substâncias bioativas

Para a preparação dos extratos, o procedimento proposto por dos Santos *et al.* (2018) foi aplicado com algumas modificações. Dessa forma, 0,1 g da amostra liofilizada foi pesada em um tubo falcon de 15 mL e 6 mL de metanol foram adicionado. A mistura foi então agitada durante 1 min usando um vórtex. Depois, a suspensão obtida foi mantida em repouso por 30 min e filtrada usando papel de filtro quantitativo para obter um extrato que foi usado para as determinações de fenólicos totais, flavonóides totais e taninos totais. Todas as determinações foram realizadas em triplicata para cada amostra.

### 3.4.4 Procedimento para determinação do teor de fenólicos totais (TPC)

A determinação do teor de fenólicos totais foi baseada no método relacionado por Oliveira-Júnior *et al.* (2017) com algumas modificações. Para otimizar a determinação do teor de fenólicos totais foi empregado o algoritmo híbrido para estabelecer a condição ótima das variáveis: tempo de reação (5 a 35 min), volume de Folin-Ciocalteu (100 a 300  $\mu$ L) e concentração de carbonato de sódio (10 a 30%). Na Tabela 7 são mostrados os valores codificados e reais das variáveis, que foram estudadas em sete níveis. Os resultados obtidos experimentalmente foram submetidos à análise estatística por meio do *software MATLAB* para gerar os valores ótimos. Dessa forma, a condição otimizada estabelecida para o

procedimento foi 200  $\mu\text{L}$  do extrato, 3,1 mL da água ultrapura, 300  $\mu\text{L}$  de Folin-Ciocalteu por 5 min, seguido pela adição de 600  $\mu\text{L}$  de carbonato de sódio a 19% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Após um tempo de reação de 35 min à temperatura ambiente, as soluções foram analisadas usando um espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 765 nm. O processo de validação do procedimento otimizado foi estabelecido através da comparação entre o valor teórico e o valor experimental obtido usando a condição ótima estabelecida. As concentrações de TPC foram calculadas usando a curva de calibração de ácido gálico (0 a 8  $\text{mg L}^{-1}$ ) e expressa em miligramas de equivalentes de ácido gálico por 100 g de amostra seca ( $\text{mg GAE } 100 \text{ g}^{-1}$ ). Os resultados foram convertidos de uma base seca para uma base úmida.

### 3.4.5 Procedimento para determinação do teor de flavonóides totais (TFC)

O procedimento proposto por dos Santos *et al.* (2018) para determinar o teor de flavonóides totais foi adotado. Alíquotas de 0,5 mL da solução extrativa foram transferido para balões volumétricos de 5 mL e foi adicionado 0,1 mL de solução de  $\text{AlCl}_3$  a 2% ( $\text{m v}^{-1}$ ) em meio metanol. O volume foi então ajustado com metanol para 5 mL. Depois de 30 min, o sinal de absorvância foi medido por espectrofotômetro UV-VIS a 420 nm usando brancos preparados da mesma forma que a amostra. O teor de flavonóides totais foi quantificado usando curva de calibração de quercetina (0 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ ) e expresso em miligramas de quercetina equivalentes por 100 g de amostra seca ( $\text{mg QE } 100 \text{ g}^{-1}$ ). Em seguida, os resultados foram convertidos para base úmida.

## 3.5 Determinação de antinutrientes em polpa de oiti

### 3.5.1 Procedimento para determinação do teor de taninos totais (TT)

A metodologia estabelecida para a determinação do teor de fenólicos totais neste trabalho também foi adotada para a determinação do teor de taninos totais. Os resultados de concentração foram obtidos empregando uma curva de calibração usando ácido tânico (0 a 14  $\text{mg L}^{-1}$ ) e expresso em miligramas de equivalentes de

ácido tânico por 100 g amostra seca (mg TA 100 g<sup>-1</sup>). Em seguida, os resultados foram convertidos para base úmida (BENEVIDES *et al.*, 2017).

### 3.5.2 Procedimento para determinação do teor de oxalato de sódio (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Para a determinação do oxalato de sódio, o procedimento proposto por de Sousa e Cavalheiro (2009) foi seguido com algumas modificações. Primeiro, foi realizado o preparo do extrato utilizado para a determinação do oxalato de sódio. Para isso, uma massa de amostra liofilizada de 0,2 g foi pesada em um tubo falcon de 25 mL, em seguida adicionou-se 20 mL de água destilada e a mistura agitada por 1 min usando vórtex. Posteriormente, a suspensão obtida foi filtrada por meio de um quantitativo filtro de papel. Posteriormente, cada extrato filtrado foi adicionado a 25 mL de água destilada e 25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,0 mol L<sup>-1</sup> e a mistura aquecida a 55-60 °C. Finalmente, a solução foi titulada com solução de KMnO<sub>4</sub> a 0,002 mol L<sup>-1</sup>, até o aparecimento da coloração rosa persistente. Este resultado foi convertido para base úmida.

## 3.4 Análise Quimiométrica

Os resultados obtidos pela determinação da composição centesimal e características físico-químicas do fruto foram avaliados por Redes Neurais Artificiais com Neural Rede MATLAB (R2013a - *The MathWorks*, Co., Natick, MA, EUA) e mapas auto-organizáveis Kohonen usando o *som toolbox* disponível em <http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/download/>. Os dados de composição mineral foram avaliados por Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Cluster (HCA) por meio do *software Statistica 10.0* (*StatSoft Inc.*, EUA).

A fim de obter as melhores condições experimentais, os resultados dos fenólicos totais foram analisados pelo algoritmo híbrido no *MATLAB* (R2016a - *The MathWorks*, Co., Natick, MA, EUA). Para a construção do modelo preditivo foi utilizado arquitetura *feed-forward* de rede neural alimentada adiante com uma ou mais camadas escondidas. Essas camadas adicionais fazem com que a rede extraia

informações de alta ordem características dos dados devido ao conjunto extra de conexões sinápticas.

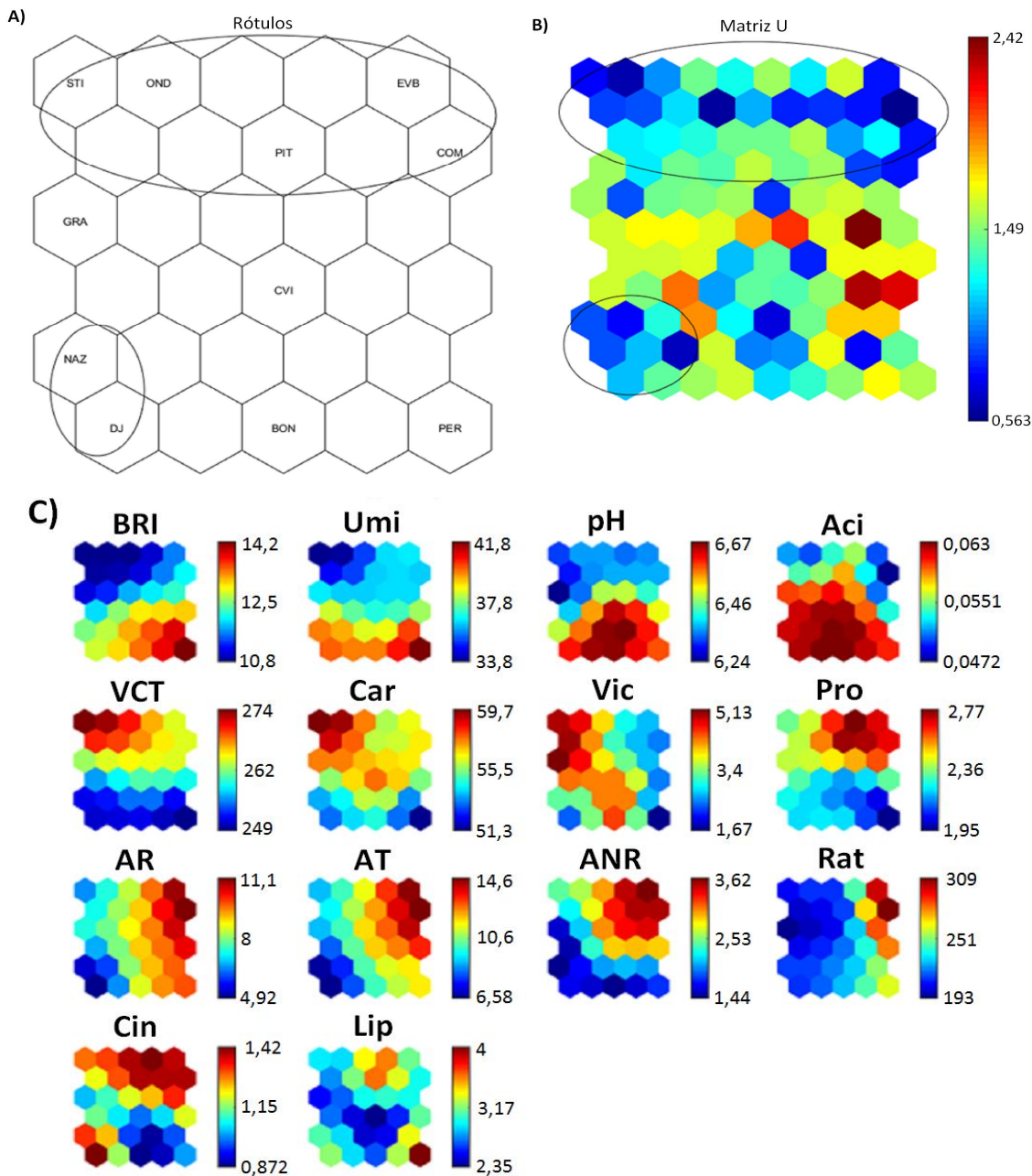
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Aplicação de redes neurais artificiais na avaliação de composição centesimal e características físico-químicas

Os dados experimentais da composição centesimal e características físico-químicas foram analisados por redes neurais artificiais de Kohonen (KNN), usando um algoritmo competitivo, conhecido como mapa de auto-organizáveis (SOM) (ANNAS; KANAI; KOYAMA, 2007). A escolha do KNN apenas para composição centesimal e características físico-químicas de entrada, foi devido ao número de entradas parciais formando modelos menos complexos nas estruturas de rede. O aumento da quantidade de insumos favorece um maior número de parâmetros que serão ajustados, ocorrendo na formação de alta complexidade computacional dos modelos e a possibilidades de inclusão de insumos ruins, causando a redução do desempenho da rede (HAYKIN, 2009).

O mapa dimensional [6x5] permite visualizar as correlações entre as várias de entradas com atributos codificadas por pontuações de valores relacionando cores aos valores de cada variável do vetor de peso na Figura 3A. Ao analisar a matriz U da Figura 3B, é possível observar a distância das estruturas dos dados de entrada com a formação de dois grupos distintos. O mapa neural das variáveis estudadas mostrado na Figura 3C, evidenciando a faixa de concentração dos valores médio da composição centesimal e características físico-químicas analisadas. Dos resultados das medidas estatísticas de qualidade para a separação dos *clusters*, foi observada um erro de quantização de 1,66. Valores baixos são necessários, pois indicam que o neurônio vencedor está mais próximo dos vetores de entrada, o que aumenta a capacidade de generalização da rede. O erro topográfico é calculado verificando qual é o melhor e o segundo melhor neurônio adequado em todas as entradas. O valor encontrado foi 0,00, mostrando uma boa topologia dos dados de entrada e consequente ajuste dos dados (NOVAES *et al.*, 2017).

**Figura 3** - A) Melhor unidade de correspondência (BMU) etiquetada de acordo com as localizações; B) Matriz de distância; C) Neural mapa mostrando as concentrações da composição centesimal e características físico-químicas da polpa de Oiti.



Fonte: Próprio autor.

Localização das coletas de amostras em Salvador-Bahia: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engelho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI).

Composição centesimal e características físico-químicas: conteúdo de sólidos solúveis (BRI), umidade (Umi), acidez titulável (Aci), valor calórico total (VCT), carboidrato (Car), vitamina C (Vic), proteína total (Pro), açúcar redutor (AR), açúcar total (AT) e açúcar não redutor (ANR), ratio (Rat), cinza (Cin) e lipídios (Lip).



A comparação entre as Figuras 3A com 3C pode indicar a ação de fatores sobre as plantas de oiti, como teor de água, pH, salinidade, atividades microbiológicas, entre outros fatores, que promovem as reações químicas na presença de enzimas específicas fornecendo vias metabólicas para a absorção de nutrientes pelas plantas, que podem influenciar na discriminação das amostras de oiti. As vias metabólicas visam à obtenção de nutrientes para a atividade celular, promovendo a produção de metabólitos primários que são responsáveis para a biossíntese de macromoléculas essenciais (carboidratos, lipídios, proteínas, entre outros compostos) para o desempenho das funções vitais das plantas (GOBBONETO; LOPES, 2007; PEREIRA; CARDOSO, 2012). Desta forma, houve a formação de um grupo contendo os bairros de Santo Inácio (STI), Ondina (OND), Pituba (PIT), Comércio (COM) e Engenho Velho de Brotas (EVB) com as características de valor calórico total (VCT), carboidrato (Car), vitamina C (Vic), proteína total (Pro), açúcar redutor (AR), açúcar total (AT) e açúcar não redutor (ANR), e baixas concentrações de conteúdo de sólidos solúveis (BRI), umidade (Umi) e pH. O segundo grupo formado por Nazaré (NAZ) e Dois de Julho (DJ) apresenta baixas concentrações de açúcar redutor (AR) e açúcar total (AT) e valores relativamente altos de acidez titulável (Aci). Usando redes neurais artificiais de Kohonen foi possível classificar as amostras de oiti coletadas em diversos lugares da cidade de Salvador, que podem ser recomendados como suplementação nutricional e processamento de novos produtos alimentícios.

## **4.2 Figuras de mérito para método analítico e avaliação do perfil químico da polpa de oiti**

Todas as figuras de mérito obtidas para o método analítico são mostradas na Tabela 2. A linearidade foi analisada pelos resultados obtidos a partir dos coeficientes de correlações iguais e superiores a 0,9995, segundo recomendações da IUPAC. Esses parâmetros, como limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), foram obtidos de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2002).

**Tabela 2** - Parâmetros analíticos do método empregado para a determinação do teor de minerais por ICP OES.

Íon	R <sup>2</sup>	LD (mg 100 g <sup>-1</sup> )	LQ (mg 100 g <sup>-1</sup> )	Valor certificado	Valor encontrado
Ca (II)	0,9996	0,003	0,010	1,527 ± 0,041 (%) <sup>a</sup>	1,620 ± 0,242
Cu (II)	0,9999	0,00008	0,00026	12,2 ± 0,6 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	11,3 ± 0,3
K (I)	0,9998	0,003	0,010	2,903 ± 0,052 (%) <sup>a</sup>	2,460 ± 0,432
Mg (II)	0,9997	0,001	0,004	0,271 ± 0,008 (%) <sup>b</sup>	0,259 ± 0,007
Mn (II)	0,9997	0,00003	0,00008	75,9 ± 1,9 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	72,2 ± 1,8
P (I)	0,9995	0,0009	0,0029	0,518 ± 0,011 (%) <sup>a</sup>	0,524 ± 0,012
Zn (II)	0,9999	0,00006	0,00020	82 ± 3 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	81 ± 3

Fonte: Próprio autor.

<sup>a</sup> CRM Folhas de espinafre (1570a).

<sup>b</sup> CRM Folhas de maçã (1515).

Os valores de concentração alcançados pela análise de CRM empregando o método proposto foram expressos em nível de confiança 95% (n = 3).

Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).

A precisão do método analítico foi calculada como desvio padrão relativo (RSD) para os sete elementos, considerando uma massa de amostra de 100 mg (n = 10). Os valores RSD foram expressos em (%): Ca (6,4), Cu (1,8), K (1,2), Mg (7,9), Mn (5,1), P (7,8) e Zn (4,9). Uma vez que não há CRMs disponíveis para este tipo de matriz, os CRMs de matriz vegetal foram analisados para avaliar a exatidão do método. Os valores de concentração encontrados pela análise dos CRMs que empregam o método proposto foram de acordo com os valores certificados, em nível de confiança de 95%. O teor de carbono residual (RCC) variou na faixa de 12 a 20% (m m<sup>-1</sup>) em amostras de polpa de oiti coletadas em diferentes bairros de Salvador, após o procedimento de digestão ácida. Esses valores de RCC são semelhantes aos dados relatados na literatura. Este fato demonstra que o procedimento de digestão ácida foi eficiente para a decomposição das amostras, neste estudo (ARAÚJO *et al.*, 2002; BRESSY *et al.*, 2013). Todos esses resultados indicam que o método analítico é adequado para a análise das amostras de polpa de oiti empregando ICP OES para determinar simultaneamente os elementos (Tabela 3).

**Tabela 3** - Determinação da composição mineral da polpa de oiti por ICP OES.

Amostra	Composição mineral (mg 100g <sup>-1</sup> )						
	Ca	Cu	K	Mg	Mn	P	Zn
DJ	121±8	10,0±0,5	617±8	47,0±2,4	10,5±0,5	59,8±2,9	0,583±0,032
BON	142±8	11,2±0,1	596±35	32,9±1,5	10,5±0,1	69,7±3,3	0,541±0,023
COM	130±6	12,1±0,3	744±14	32,9±3,4	11,2±0,2	67,9±2,6	1,66±0,05
CVI	238±14	12,0±0,5	775±79	60,7±3,6	11,7±0,5	65,6±4,2	0,770±0,083
EVB	168±4	10,4±0,1	552±28	35,9±2,0	11,0±0,1	48,6±0,8	0,335±0,026
GRA	248±6	12,0±0,2	555±15	62,7±5,1	11,6±0,2	62,2±4,3	0,719±0,032
NAZ	158±10	10,1±0,1	466±13	34,6±0,9	10,5±0,1	61,4±0,3	0,321±0,007
OND	143±2	12,6±0,2	654±5	51,3±1,0	12,3±0,2	68,9±0,8	1,66±0,03
PER	259±8	10,9±0,3	394±15	47,2±4,4	11,2±0,4	54,3±2,2	0,604±0,051
PIT	165±13	10,6±0,4	711±22	35,3±1,4	11,1±0,4	49,8±2,8	0,339±0,039
STI	162±5	12,4±0,6	673±39	33,3±2,2	11,6±0,6	70,4±2,1	0,481±0,031
<b>Média</b>	176	11,3	612	43,1	11,2	61,7	0,728

Fonte: Próprio autor.

Média ± intervalo de confiança, n = 3.

Os resultados da composição mineral foram expressos em base úmida.

Localização das coletas de amostras em Salvador-Bahia: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engenho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI).

### 4.3 Avaliação da composição mineral empregando técnicas de análise multivariada

Os dados de composição mineral foram avaliados por análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamento (HCA). Os resultados obtidos com o autoescalamento permitiram gerar uma matriz de dados 33x7. As amostras coletadas em localidades do Dois de Julho (DJ), Ondina (OND), Comércio (COM), Santo Inácio (STI), Bonfim (BON), Graça (GRA), Corredor da Vitória (CVI), Engenho Velho de Brotas (EVB), Pituba (PIT), Nazaré (NAZ) e Pernambués (PER) foram dispostos em linhas, enquanto os analitos (Ca, Cu, K, Mg, Mn, P e Zn) foram dispostos em colunas. Os PC1, PC2 e PC3 foram responsáveis por explicar 83,99% dos dados de variância total, com autovalores superiores a 0,6, e cada PC contribuiu com 47,00% (3,3), 27,41% (1,9) e 9,58% (0,7), respectivamente. As equações lineares para as três primeiras componentes

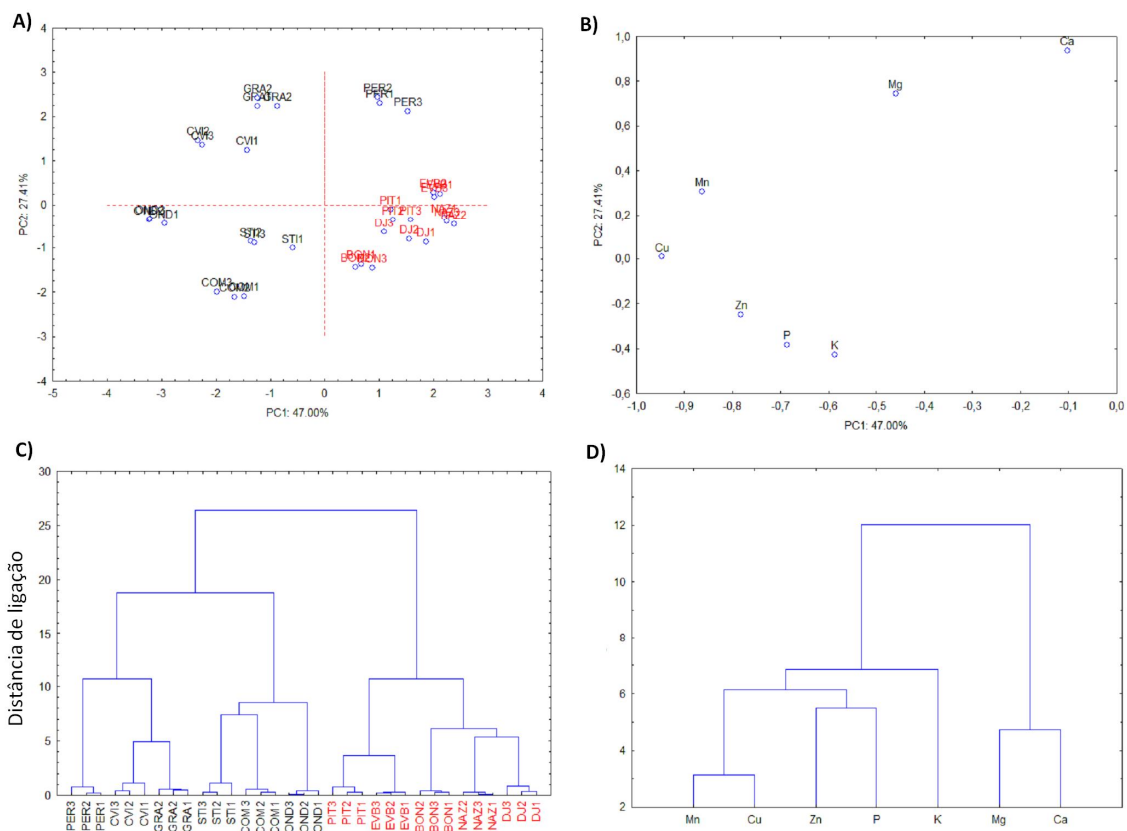
principais foram:  $PC1 = -0,10Ca - 0,59K - 0,46Mg - 0,69P - 0,95Cu - 0,86Mn - 0,78Zn$ , em que todos os elementos apresentaram cargas negativas, principalmente os analitos Cu, Mn, P e Zn, com altas correlações positivas;  $PC2 = 0,93Ca - 0,42K + 0,74Mg - 0,38P + 0,01Cu + 0,31Mn - 0,25Zn$ , com correlações positivas expressivas também para os analitos Ca e Mg; e  $PC3 = 0,04Ca - 0,62K - 0,07Mg + 0,48P + 0,10Cu - 0,14Mn + 0,12Zn$ , em que o mais significativo variável foi o K.

A partir da comparação entre os gráficos de escores e pesos de PC1xPC2 (Figuras 4A e 4B), observou-se que as amostras de polpa de oiti formaram dois grupos: DJ, BON, EVB, PIT e NAZ, que teve altas correlações para Ca e Mg; e outro grupo formado por CVI, COM, GRA, PER, STI e OND, com altas correlações para Cu, K, Mn, P e Zn. De acordo com o mapa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), todos os onze bairros da cidade de Salvador, onde as amostras de oiti foram coletadas, possuem o mesmo tipo de solo que é classificado como latossolo vermelho-amarelo. Desta forma, a concentração mineral predominante encontrada na polpa do fruto para os dois grupos diferentes formados pode ser provavelmente atribuída às diferenças de composição do solo devido à presença e ausência de concreto. O concreto contém cimento, sendo composto pelo calcário como uma das principais matérias-primas para sua produção. O calcário é composto de carbonato de cálcio e óxido de magnésio que aumentar o pH do solo. Este processo provoca a diminuição da disponibilidade de alguns elementos em solos, como Cu, Mn e Zn, através da formação de hidróxidos pouco solúveis (complexos inorgânicos) (CAMARGO; VALADARES; DECHEN, 1982). Além disso, a presença do concreto diminui a disponibilidade de água no solo, o que influencia na absorção de K e P. Este fato pode alterar o processo de interação íon/raiz e, conseqüentemente, a absorção e processos de distribuição de íons para as diversas partes da planta (DE MEDEIROS; SOARES; GUIMARÃES, 2005).

Analisando o dendrograma obtido pelo método de Ward e a distância Euclidiana (Figuras 4C e 4D) com ligação de 20, dois grupos homogêneos foram observados com baixa distância de ligação, indicando grande semelhança entre as amostras que formaram o grupo. Um grupo foi subdividido em dois outros grupos: o primeiro formado pelas amostras PER, CVI e GRA, sendo discriminado pelos altos teores de Cu e Mn; e a segunda formada pelas amostras STI, COM e OND, sendo discriminados pelos analitos K, P e Zn. Este comportamento observado por HCA é confirmado por projeções de amostra nos primeiros dois PCs. Portanto, a análise

multivariada permitiu a discriminação de amostras de polpa de oiti coletadas na cidade de Salvador, Bahia, Brasil.

**Figura 4** - Análise multivariada da composição mineral na polpa de oiti: A) gráfico de escore do PCA, B) gráfico de peso de PCA e (C e D) dendrograma usando o método de Ward com distância euclidiana.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.4 Comparação das concentrações de composição centesimal, características físico-químicas e teor de minerais da polpa do oiti com outras frutas

De acordo com os resultados obtidos de concentração média para composição centesimal, características físico-químicas e teores de minerais na polpa de oiti neste estudo, a umidade de teor de 37,4% e vitamina C de 3,56 mg 100g<sup>-1</sup>. No caso do fruto, a umidade é relativamente baixa (37,4%), o que pode ser

observado por sua polpa espessa e densa. Quando em comparação com os resultados da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO) para ciriguela (*Spondias purpurea* L.), manga (*Mangifera indica* L.) e cajá-manga (*Spondias dulcis* Parkinson.), o oiti apresentou valores mais baixos (Tabela 4). Os valores de cinzas totais (1,22%), proteínas totais (2,37%), lipídios totais (3,03%), carboidratos totais (56,0%) e valor calórico total (261 Kcal) da polpa do oiti foram todos superiores aos três frutos citados anteriormente. Pode-se observar que existe uma presença significativa de proteínas totais e lipídios totais na polpa de oiti, o que é um resultado interessante, uma vez que esses nutrientes podem ser encontrados em baixa concentração na maioria das frutas. Além disso, o extrato etéreo apresentou intensa coloração amarela, indicando a extração de pigmentos lipossolúveis como os carotenóides (MOREIRA-ARAÚJO *et al.*, 2019).

**Tabela 4** - Determinação da composição centesimal da polpa de oiti.

Amostras	Composição centesimal				
	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteínas (%)	Lipídios (%)	Carboidratos (%)
DJ	39,8±1,2	1,63±0,15	2,18±0,21	3,38±0,51	53,0±1,3
BON	40,1±1,0	0,73±0,01	2,34±0,67	2,57±0,16	54,3±1,5
COM	35,5±1,1	1,50±0,11	2,92±0,29	2,65±0,36	57,5±0,8
CVI	35,9±1,6	0,88±0,09	1,90±0,13	1,66±0,17	59,6±1,5
EVB	37,3±0,9	1,25±0,03	2,38±0,24	3,13±0,20	55,9±0,9
GRA	36,8±1,2	0,85±0,04	2,46±0,48	2,18±0,31	57,8±1,6
NAZ	40,4±1,2	1,28±0,05	2,28±0,43	3,17±0,23	52,9±0,9
OND	33,4±1,0	1,29±0,16	2,35±0,22	2,36±0,31	60,6±0,8
PER	42,2±0,1	1,07±0,10	1,89±0,15	4,27±0,32	50,6±0,2
PIT	37,0±0,4	1,55±0,23	3,07±0,47	4,59±0,55	53,8±1,0
STI	33,2±0,1	1,39±0,04	2,29±0,44	3,41±0,40	59,7±0,3
<b>Média</b>	37,4	1,22	2,37	3,03	56,0

Fonte: Próprio autor.

Média ± intervalo de confiança, n = 3.

Os resultados da composição centesimal foram expressos em base úmida.

Localização das coletas de amostras em Salvador-Bahia: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engelho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI).

De acordo com a Tabela 5, quando os valores médios de concentração das características físico-químicas da polpa de oiti foram avaliados neste estudo, os

seguintes valores foram encontrados: 0,06% (acidez titulável), 6,45 (pH), 12,1 °Brix (teor de sólidos solúveis), 234 (ratio), 8,18% (açúcar redutor), 2,39% (açúcar não redutor) e 10,6% (açúcar total). A legislação Brasileira (BRASIL, 2009) não estabelece as características físico-químicas para a polpa de oiti no Regulamento Técnico Geral para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Polpa de Frutas. Desta forma, as características físico-químicas do cajá (*Spodias lutea* L.) e manga (*Mangifera indica* L.) apresentadas nesta legislação de 0,9 e 0,30 g% (acidez total expressa como ácido cítrico), 2,2 e 3,5 (pH) e 9 e 12 °Brix (teor de sólidos solúveis), respectivamente, foram comparados com os resultados obtidos para polpa de oiti no presente estudo. Nota-se que a polpa de oiti apresenta valores menores de acidez total e pH semelhante para os sólidos solúveis. Além disso, a relação da polpa de oiti foi maior quando comparada com a polpa de cajá (*Spondias mombin* L.), que tem uma relação de 10,2, de acordo com Tiburski *et al.* (2011). Por fim, o valor dos açúcares redutores, não redutores e totais para a polpa de oiti é próximo ao obtido para a manga, que apresenta teores de 3,32% de glicose, 11,5% de glicose e 13,7% de açúcar total pelo USDA. Os valores de açúcares encontrados indicam que a polpa de oiti possui grande potencial para uso em processos fermentativos.

**Tabela 5** - Determinação das características físico-químicas da polpa de oiti.

Amostra	Características físico-químicas								
	Acidez titulável (%)	pH	Vitamina C (mg 100g <sup>-1</sup> )	Sólidos solúveis (%)	Ratio	Açúcar redutor (%)	Açúcar não redutor (%)	Açúcar total (%)	Valor calórico total (Kcal in 100g)
DJ	0,06±0,02	6,74±0,09	0,88±0,22	13,0±2,9	204±6	3,93±0,53	2,06±0,35	5,99±0,18	251±1
BON	0,06±0,02	6,65±0,12	5,35±0,98	13,0±1,4	231±10	8,93±0,40	0,89±0,39	9,81±0,01	250±1
COM	0,05±0,03	6,38±0,29	1,16±0,09	13,0±1,4	323±52	12,4±0,43	2,62±0,08	15,1±0,48	265±1
CVI	0,06±0,01	6,76±0,05	4,62±0,32	14,0±1,2	220±4	9,27±1,18	3,33±0,27	12,6±0,91	261±2
EVB	0,05±0,03	6,36±0,04	4,01±0,08	11,0±2,9	318±40	10,1±2,01	4,52±0,86	14,6±1,75	261±1
GRA	0,06±0,01	6,14±0,26	5,69±0,71	11,0±1,4	179±15	8,31±0,76	1,22±0,02	9,53±0,75	260±2
NAZ	0,06±0,02	6,38±0,08	4,04±0,22	13,0±1,4	227±39	5,26±1,48	1,10±0,12	6,36±1,36	249±1
OND	0,04±0,01	6,45±0,17	5,16±1,07	11,0±2,5	232±34	8,59±0,20	2,59±0,47	11,2±0,41	273±1
PER	0,06±0,02	6,56±0,07	1,08±0,05	14,0±1,4	267±34	9,93±0,04	1,88±0,93	11,8±0,97	248±2
PIT	0,06±0,02	6,27±0,12	2,43±0,14	10,0±1,4	179±13	8,47±0,42	3,43±0,38	11,9±0,13	269±1
STI	0,05±0,01	6,28±0,19	4,72±0,16	11,0±1,4	199±47	4,80±0,17	2,63±0,78	7,42±0,88	279±1
<b>Média</b>	0,06	6,45	3,56	12,2	234	8,18	2,39	10,6	261

Fonte: Próprio autor.

Média ± intervalo de confiança, n = 3.

Os resultados das características físico-químicas foram expressos em base úmida.

Localização das coletas de amostras em Salvador-Bahia: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engelho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI).



Em relação aos minerais, quando avaliadas as faixas de concentração média da polpa de oiti, neste trabalho, foram encontrados os seguintes valores, em mg 100g<sup>-1</sup>: Ca (121 a 259), K (394 a 775), Mg (32,9 a 62,7), Cu (10,0 a 12,6), Mn (10,5 a 12,3), P (48,6 a 70,4) e Zn (0,335 a 1,66). Comparando esses resultados com os frutos ciriguela, manga e cajá-manga, na Tabela 6, observa-se que todos os resultados encontrados para macro e microelementos foram superiores para oiti. Portanto, os resultados obtidos indicam que oiti é um fruto que apresenta um valor nutricional significativo e pode ser explorado para consumo, bem como para o desenvolvimento de novos produtos através da farinha de oiti, polpa concentrada da fruta e suplemento nutricional na dieta humana.

**Tabela 6** - Comparação do perfil químico da polpa de oiti com alguns frutos.

<b>Análitos</b>	<b>Oiti*</b>	<b>Ciriguela<sup>a</sup></b>	<b>Mango, Tommy Atkins<sup>a</sup></b>	<b>Cajá-Manga<sup>a</sup></b>
<b>Composição centesimal e características físico-químicas</b>				
<b>Umidade (%)</b>	37,4	78,7	85,8	86,9
<b>Cinzas (%)</b>	1,22	0,7	0,3	0,4
<b>Proteínas (%)</b>	2,37	1,4	0,9	1,3
<b>Lipídios (%)</b>	3,03	0,4	0,2	Tr
<b>Carboidratos (%)</b>	55,8	18,9	12,8	11,4
<b>Vitamina C (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	3,56	27	7,9	26,7
<b>Valor calórico total (kcal in 100g)</b>	261	76	51	46
<b>Composição mineral</b>				
<b>Ca (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	176	27	8	13
<b>Cu (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	11	0,12	0,06	0,02
<b>K (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	612	248	138	119
<b>Mg (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	43	18	7	11
<b>Mn (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	11	0,06	0,34	0,05
<b>P (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	62	49	14	24
<b>Zn (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	0,7	0,5	0,1	0,2

Fonte: Próprio autor.

\* Este trabalho. Os resultados para composição centesimal, características físico-químicas e composição mineral da polpa de oiti foram expressos como base úmida.

<sup>a</sup> (TACO, 2011).

Tr: Traço.

## 4.5 Determinação de substâncias bioativas por espectrofotometria molecular

### 4.5.1 Otimização do procedimento utilizado para determinação dos fenólicos totais usando algoritmo híbrido

As variáveis e níveis usados são apresentados na Tabela 7. Os dados foram aleatoriamente distribuído em 3 grupos nomeadamente: 54% treino, 23% validação e 23% teste (Tabela 8). O número de neurônios de entrada e saída é igual à quantidade de variáveis de entrada e saída, respectivamente. O Algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) foi escolhido como algoritmo treinamento, uma vez que foi projetado com o objetivo de atingir velocidades de treinamento de segunda ordem, que utiliza um processo iterativo para minimizar a função de erro. Para encontrar o número ideal de neurônios na camada oculta, 20 redes neurais alimentadas adiante foram criadas variando a quantidade de neurônios na camada oculta e comparando o desempenho por meio de *mse* e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para treinamento, validação, teste e todas as tomadas levando em consideração que valores mínimos de *mse* e valores sugerem boa generalização, conforme apresentado na Figura 5. Este processador revelou 24 como o número ideal de neurônios, conforme exibido na Figura 6. Os parâmetros obtidos para RNA-AG e os erros são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 7** - Variáveis e níveis usados para otimização do método empregando Redes Neurais Artificiais Algoritmo Genérico para determinação de fenólicos totais.

Experimento	Tempo de reação (min)	Folin-Ciocalteu ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ (%)	Absorvância média	Absorvância prevista
1	- 1 (15)	-1 (167)	0 (20)	0,4845	0,4774
2	1 (25)	-1 (167)	0 (20)	0,5525	0,5524
3	-1 (15)	1 (233)	0 (20)	0,4880	0,4873
4	1 (25)	1 (233)	0 (20)	0,5745	0,5741
5	-1 (15)	0 (200)	-1 (17)	0,4700	0,4720
6	1 (25)	0 (200)	-1 (17)	0,5290	0,5303
7	-1 (15)	0 (200)	1 (23)	0,5335	0,5341
8	1 (25)	0 (200)	1 (23)	0,5675	0,5639
9	0 (20)	-1 (167)	-1 (17)	0,4985	0,4902
10	0 (20)	1 (233)	-1 (17)	0,4945	0,4895
11	0 (20)	-1 (167)	1 (23)	0,5405	0,5421
12	0 (20)	1 (233)	1 (23)	0,5185	0,5261
13	0 (20)	0 (200)	0 (20)	0,5165	0,5197
14	0 (20)	0 (200)	0 (20)	0,5195	0,5197
15	0 (20)	0 (200)	0 (20)	0,5195	0,5197
16	0 (20)	0 (200)	0 (20)	0,5155	0,5197
17	-2 (10)	0 (200)	0 (20)	0,4650	0,4607
18	2 (30)	0 (200)	0 (20)	0,5870	0,5633
19	0 (20)	-2 (133)	0 (20)	0,4800	0,4960
20	0 (20)	2 (267)	0 (20)	0,5235	0,5224
21	0 (20)	0 (200)	-2 (13)	0,4910	0,4894
22	0 (20)	0 (200)	2 (27)	0,5465	0,5402
23	-3 (5)	0 (200)	0 (20)	0,3585	0,3595
24	3 (35)	0 (200)	0 (20)	0,5760	0,5821
25	0 (20)	-3 (100)	0 (20)	0,4800	0,4705
26	0 (20)	3 (300)	0 (20)	0,6085	0,6086
27	0 (20)	0 (200)	-3 (10)	0,4240	0,4258
28	0 (20)	0 (200)	3 (30)	0,5575	0,5610

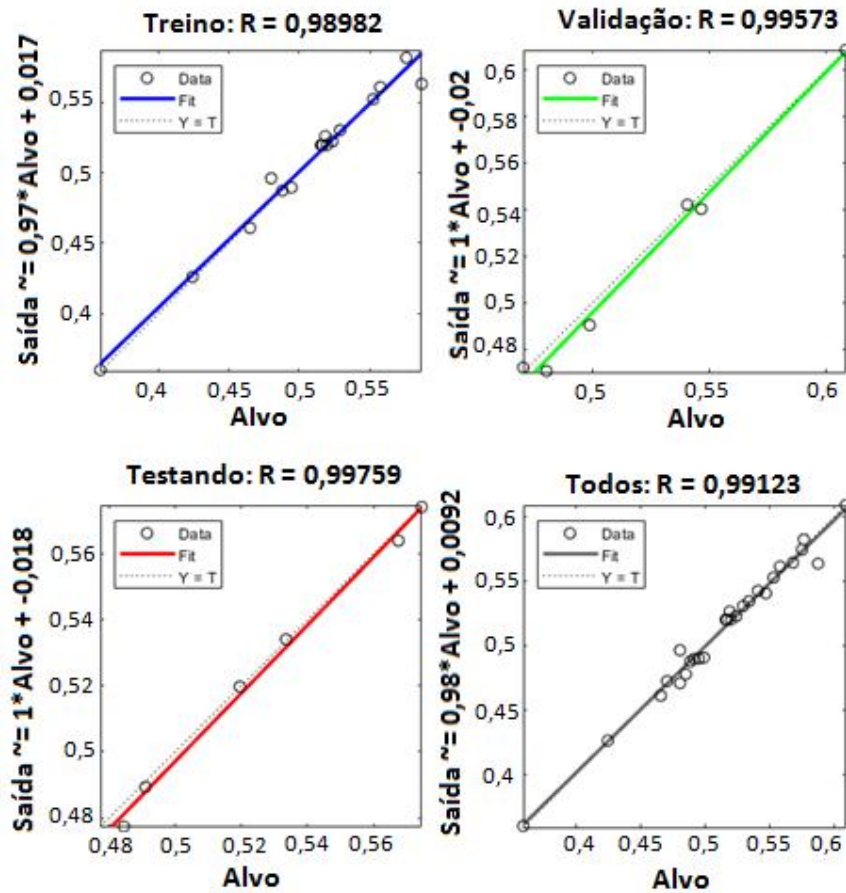
Fonte: Próprio autor.

**Tabela 8** - Parâmetros de desempenho obtidos para o algoritmo Redes Neurais Artificiais Algoritmo Genérico e erros.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
<b>RNA</b>	
Algoritmo de treinamento	Levenberg-Marquadt
Dados de treinamento	54%
Dados de validação	23%
Dados de teste	23%
Épocas	1000
Neurônios da camada oculta	24
Entradas	3
Saídas	1
<b>AG</b>	
Gerações	1000
Número de indivíduos	500
Função de mutação	Adaptável viável*
Limites inferiores	5 min // 100µL // 10%
Limites superiores	25 min // 300µL // 30%
<b>Erros</b>	
Treinamento R <sup>2</sup>	0,9797
Validação R <sup>2</sup>	0,9915
Teste R <sup>2</sup>	0,9952
Total R <sup>2</sup>	0,9825
Treinamento <i>mse</i>	6,7620E-05
Validação <i>mse</i>	3,0674E-05
Teste <i>mse</i>	9,0943E-06
Total <i>mse</i>	4,8462E-05

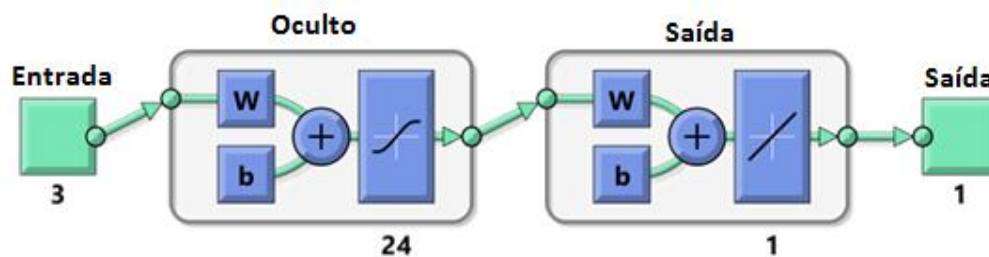
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5** - Valores obtidos para  $mse$  e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) considerando treinamento, validação, teste e todos.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 6** - Arquitetura de rede ótima obtida para determinação de fenólicos totais.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados indicam boa generalização da rede neural artificial. Em seguida, foi aplicado o espaço de entrada da técnica do algoritmo genético, considerando os seguintes limites: onde cada coluna corresponde às variáveis de entrada. Pode-se observar que a partir do número de indivíduos multiplicado pelo número de gerações é possível inferir o número de experimentos simulados matematicamente, sem os quais seria impraticável serem realizados experimentalmente. Embora uma função de mutação adaptativa tenha sido usada, os parâmetros estabelecidos para a mutação variaram de 0,1 a 1,0%.

Após várias implementações, os resultados otimizados foram tempo de reação de 35 min, volume de Folin-Ciocalteu de 300  $\mu\text{L}$  e concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 19% para um sinal de absorbância previsto de 0,9885. A validação experimental foi realizada com pontos otimizados obtidos pela RNA-AG em triplicata e os resultados indicaram uma concordância de 99,44% entre os resultados previstos e experimentais. Assim, os resultados otimizados obtidos pela rede foram utilizados em etapas posteriores.

#### 4.5.2 Figuras de mérito para método analítico

Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os fenólicos totais, flavonóides totais e taninos totais foram calculados como três e dez vezes o desvio padrão de dez medições independentes do branco analítico, dividido pelas inclinações das curvas de calibração obtidas usando soluções padrão de ácido gálico, quercetina e ácido tânico, respectivamente, de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2002). Dessa forma, esses limites foram 1,9 e 6,3 mg GAE  $100\text{ g}^{-1}$  para fenólicos totais, 0,54 e 1,81 mg QE  $100\text{ g}^{-1}$  para flavonóides totais, e 2,6 e 8,7 mg TA  $100\text{ g}^{-1}$  para taninos totais, respectivamente. A precisão foi estimada como desvio padrão relativo (RSD), a partir de dez determinações dos fenólicos totais, flavonóides totais e taninos totais em amostra de polpa de oiti identificada COM. Portanto, os valores RSD para os fenólicos totais, flavonóides totais e taninos totais foram 6,4%, 8,7% e 6,3%, respectivamente. Todos esses parâmetros foram calculados considerando uma massa de amostra de 100 mg.

### 4.5.3 Comparação das concentrações de substâncias bioativas e antinutrientes do oiti com outras frutas

De acordo com sua morfologia, o oiti é considerado um fruto suculento do tipo drupáceo, contendo uma única semente no endocarpo (duro e grosso) e, portanto, é classificado como um fruto sem bago (MONTEIRO *et al.*, 2012). Por falta de artigos relatados na literatura sobre a composição química do fruto oiti, foi realizada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles relacionados a diferentes frutos do tipo drupa, em que os resultados do perfil químico da polpa de oiti foram expressos em base úmida.

**Tabela 9** - Resultados da determinação das substâncias bioativas e antinutrientes da polpa de oiti.

Amostras	Substâncias bioativas		Antinutrientes	
	TPC (mgGAE 100 g <sup>-1</sup> )	TFC (mgQE 100 g <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	TT (mgTA 100 g <sup>-1</sup> )
DJ	96,6±8,1	21,1±2,0	0,53±0,07	160±13
BON	138±8	18,9±1,2	0,51±0,01	225±13
COM	215±5	18,7±1,1	0,48±0,03	350±8
CVI	213±2	26,7±2,2	0,46±0,06	347±3
EVB	163±2	13,3±0,3	0,29±0,01	266±3
GRA	109±5	15,4±0,7	0,45±0,07	180±7
NAZ	95,9±2,9	18,8±0,6	0,30±0,01	158±5
OND	219±19	31,1±0,7	0,94±0,09	356±30
PER	89,9±3,4	17,0±0,6	0,27±0,01	149±5
PIT	204±8	27,9±4,0	0,62±0,03	332±13
STI	223±6	28,7±4,6	0,72±0,03	363±9
<b>Média</b>	161	21,6	0,51	262

Fonte: Próprio autor.

Média ± intervalo de confiança, n = 3.

Teor de fenólicos totais (TPC), teor de flavonóides totais (TFC) e teor de taninos totais (TT). Localização das coletas de amostras em Salvador-Bahia: Dois de Julho (DJ), Bonfim (BON), Comércio (COM), Corredor da Vitória (CVI), Engenho Velho de Brotas (EVB), Graça (GRA), Nazaré (NAZ), Ondina (OND), Pernambués (PER), Pituba (PIT) e Santo Inácio (STI).

De acordo com a Tabela 9, o teor médio de fenólicos totais na polpa de oiti foi de 161 mg EAG 100 g<sup>-1</sup>, valor muito superior aos teores relatados na literatura para outras frutas como a manga (33,27 mg EAG 100 g<sup>-1</sup>) (SAUTHIER *et al.*, 2019), polpa de umbu (1,746 mg EAG 100 g<sup>-1</sup>) (RIBEIRO *et al.*, 2019) e polpa de ameixa (105,61 mg EAG 100 g<sup>-1</sup>) (COSMULESCU *et al.*, 2015). Da mesma forma, o teor médio de flavonóides totais encontrado para a polpa de oiti de 21,6 mg QE 100 g<sup>-1</sup> foi maior em relação aos teores descritos para alguns frutos como a polpa de ameixa (5,25 mg QE 100 g<sup>-1</sup>) (COSMULESCU *et al.*, 2015). Já os valores encontrados para os antinutrientes foram 262 mg TA 100 g<sup>-1</sup> para taninos totais e 5,07% para oxalato de sódio. Não há dados relacionados na literatura sobre os teores de antinutrientes em frutos de oiti que demonstra a relevância deste estudo.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A composição centesimal, parâmetros físico-químicos e minerais da polpa de oiti indica sua relevância nutricional e possibilidades de uso dessas PANCs, anteriormente considerados não comestível oficialmente, na dieta brasileira. Os mapas auto-organizáveis de Kohonen discriminaram as amostras de acordo com a composição centesimal e as características físico-químicas. O PCA e HCA mostraram que as diferenças na composição mineral ocorrem devido ao tipo de solo e fatores externos.

A rede neural artificial mostrou-se uma ferramenta poderosa para modelar experimentos químicos em conjunto com algoritmos genéticos com capacidade de replicação, em simulação, experimentos dispendiosos que geralmente são difíceis de serem realizados. A aplicação de RNA fornece uma estimativa de resposta em diferentes condições iniciais, além de fornecer as condições experimentais ideais para maximizar o resultado. Os resultados foram satisfatórios através da análise de erros, que se mostrou confiável para a determinação de fenólicos totais. Esses resultados indicam que o oiti, que pertence a PANC's, pode ser usado como alimento alternativo quando comparado a outras frutas. Assim, esse estudo visou contribuir para a valorização desta nova alternativa no cardápio alimentar, possibilitando a melhoria do estado nutricional da população brasileira.



## REFERÊNCIAS

ANDRADE, E. H. A.; ZOGHBI, M. G. B.; MAIA, J. G. S. Volatile constituents of the fruits of *Licania tomentosa* Benth. **Acta Amazonica**, v. 28, p. 55-57, 1998.

ANNAS, S.; KANAI, T.; KOYAMA, S. Principal component analysis and self-organizing map for visualizing and classifying fire risks in forest regions. **Agricultural Information Research**, v. 16, p. 44-51, 2007.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, p. 2121-2132, 2002.

AZEVEDO, R. S. A.; TEIXEIRA, B. S.; SAUTHIER, M. C. S.; SANTANA, M. V. A.; DOS SANTOS, W. N. L.; SANTANA, D. A. Multivariate analysis of the composition of bioactive in tea of the species *Camellia sinensis*. **Food Chemistry**, v. 273, p. 39-44, 2019.

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An Introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 1007-1017, 1987.

BENEVIDES, C. M. J.; LIMA, J. C. C.; CAVALCANTI, M. S. C.; SOUZA, T. E.; LOPES, M. V. Processing effect assessment in contents phenolic total and antioxidant capacity of the bean mangalô (*Lablab Purpureus* (L.) Sweet) and bean guandu (*Cajanus Cajan* (L.) Mill Sp). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 827-837, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 6.871, de 4 junho de 2009, referente as normas reguladoras dos padrões de identidade e qualidade de polpa de fruta. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 1 de setembro de 2016. Seção 1, p. 2-5. Disponível em: [http://www.agricultura.gov.br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/documentos/01\\_09-secao-1-portaria-58.pdf](http://www.agricultura.gov.br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/documentos/01_09-secao-1-portaria-58.pdf).

BRASIL. Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento. Manual de hortaliças não-convencionais. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. Brasília: mapa/ACS, 2010.

BRESSY, F. C.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 145-149, 2013.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; DECHEN, A. R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, p. 83-88, 1982.

CAMPOS, A. F. L.; TORRES, S. P.; LOPES, E. M.; DE CARVALHO, R. B. N.; DE

FREITAS, R. M.; NUNES, L. C. C. Identification and analysis of antinutritional factors in possible interactions between medications and food/nutrients in hospitalized patients. **Einstein**, p. 319-325, 2011.

CASTILHO, R. O.; DE OLIVEIRA, R. R.; KAPLAN, M. A. C. Licanolide, a new triterpene lactone from *Licania tomentosa*. **Fitoterapia**, v. 76, p. 562-566, 2005.

CASTILHO, R. O.; KAPLAN, M. A. C. Chemical constituents of *Licania tomentosa* Benth. (Chrysobalanaceae). **Química Nova**, v. 31, p. 66-69, 2008.

CASTILHO, R. O.; KAPLAN, M. A. C. Volatile Components of Oiti Fruit (*Licania tomentosa* Benth.). **Records of Natural Products**, v. 4, p. 238-241, 2010.

CORRALES, C. V.; FLIEDEL, G.; PEREZ, A. M.; SERVENT, A.; PRADES, A.; DORNIER, M.; LOMONTE, B.; VAILLANT, F. Physicochemical characterization of jicaro seeds (*Crescentia alata* H.B.K.): A novel protein and oleaginous seed. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 56, p. 84-92, 2017.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

COSMULESCU, S.; TRANDAFIR, I.; NOUR, V.; BOTU, M. Total phenolic, flavonoid distribution and antioxidant capacity in skin, pulp and fruit extracts of plum cultivars. **Journal of Food Biochemistry**, v. 39, n. 1, p. 64-69, 2015.

DE MAGALHÃES, B. E. A.; SANTANA, D. A.; SILVA, I. M. J.; MINHO, L. A. C.; GOMES, M. A.; ALMEIDA, J. R. G. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Determination of phenolic composition of oilseed whole flours by HPLC-DAD with evaluation using chemometric analyses. **Microchemical Journal**, v. 155, p. 104683, 2020.

DE MEDEIROS, J. L.; DE ALMEIDA, T. S.; LOPES NETO, J. J.; ALMEIDA FILHO, L. C. P.; RIBEIRO, P. R. V.; BRITO, E. S.; MORGANO, M. A.; DA SILVA, M. G.; FARIAS, D. F.; CARVALHO, A. F. U. Chemical composition, nutritional properties, and antioxidant activity of *Licania tomentosa* (Benth.) fruit. **Food Chemistry**, v. 313, p. 1-7, 2020.

DE MEDEIROS, R. D.; SOARES, A. A.; GUIMARÃES, R. M. Soil compaction and water management. I: effects upon uptake of N, P, K, root and shoot dry matter of rice plants. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, p. 940-947, 2005.

DE SANTANA, F. A. **Estratégias analíticas visando a determinação de metais e metaloides em amendoim (*Arachis hypogaea* L)**. 2017. 94 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

DE SOUSA, F. C.; DE SOUSA, E. P.; SILVA, L. M. M.; MARTINS, J. J. A.; GOMES, J. P.; DA ROCHA, A. P. T. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem da polpa de oiti. **Revista Educação Agrícola Superior**, v. 26, p. 108-112, 2011.

DE SOUSA, R. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Determinação de minoxidil em formulações farmacêuticas usando permanganometria. **Eclética Química**, v. 34, n. 3, p. 41-49, 2009.

DOS SANTOS, A. M. P.; LIMA, J. S.; DOS SANTOS, I. F.; SILVA, E. F. R.; DE SANTANA, F. A., DE ARAUJO, D. G. G. R.; DOS SANTOS, L. O. Mineral and centesimal composition evaluation of conventional and organic cultivars sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) using chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 273, p. 166-171, 2019.

DOS SANTOS, A. M. P.; SILVA, E. F. R.; DOS SANTOS, W. N. L.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, L. O.; SANTOS, B. R. S.; SAUTHIER, M. C. S.; DOS SANTOS, W. P. C. Evaluation of minerals, toxic elements and bioactive compounds in rose petals (*Rosa* spp.) using chemometric tools and artificial neural networks. **Microchemical Journal**, v. 138, p. 98-108, 2018.

DOS SANTOS, W. N. L.; SAUTHIER, M. C. S.; DOS SANTOS, A. M. P.; SANTANA, D. A.; AZEVEDO, R. S. A.; CALDAS, J. C. Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network Analysis (NNA). **Microchemical Journal**, v. 133, p. 583-592, 2017.

DUHAN, A.; CHAUHAN, B. M.; PUNIA, D. Nutritional value of some non-conventional plant foods of India. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 42, n. 3, p. 193-200, 1992.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em : <http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/index.php?link=ba>. Acesso em: 4 jul. 2018.

FEITOSA, E. A., XAVIER, H. S., RANDAU, K. P. Chrysobalanaceae: traditional uses, phytochemistry and pharmacology. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 22, p. 1181-1186, 2012.

FERNANDES, J.; CASTILHO, R. O.; DA COSTA, M. R.; WAGNER-SOUZA, K.; KAPLAN, M. A. C.; GATTASS, C. R. Pentacyclic triterpenes from Chrysobalanaceae species: cytotoxicity on multidrug resistant and sensitive leukemia cell lines. **Cancer Letters**, v. 190, p.165-169, 2003.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2015. 496 p.

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Medicinal plants: factors of influence on the content of secondary metabolites. **Química Nova**, v. 30, p. 374-381, 2007.

HAYKIN, S. **Neural Networks and Learning Machines Third Edition**. 3. ed. New Jersey: Pearson education, 2009.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Disponível em: [http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf). Acesso em: 04 jul. 2018.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 835-855, 2002.

KHAJEH, M.; KAYKHAI, M.; SHARAFI, A. Application of PSO-artificial neural network and response surface methodology for removal of methylene blue using silver nanoparticles from water samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 1624-1630, 2013.

KHARE, P.; BARUAH, B. P.; RAO, P. G. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: A novel approach. **Fuel**, v. 90, p. 3299-3305, 2011.

KELEN, M. E. B.; NOUHUYS, I. S. V.; KEHL, L. C. K.; BRACK, P.; DA SILVA, D. B. **Plantas alimentícias não convencionais (PANCs): hortaliças espontâneas e nativas**, 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2015. 44 p.

KINUPP, V. F.; LORENZI, H. **Plantas Alimentícias Não Convencionais (PANC) no Brasil: guia de identificação, aspectos nutricionais e receitas ilustradas**. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2014. 768 p.

LEAL, M. L.; ALVES, R. P.; HANAZAKI, N. Knowledge, use, and disuse of unconventional food plants. **Journal Ethnobiology Ethnomedicine**, v. 14, p. 1-9, 2018.

LEMES, M. R.; PINO JÚNIOR, A. D. A tabela periódica dos elementos químicos prevista por redes neurais artificiais de Kohonen. **Química Nova**, v. 31, p. 1141-1144, 2008.

LIMA, A. M. S.; DOS SANTOS, L. O.; DAVID, J. M.; FERREIRA, S. L. C. Mineral content in mustard leaves according to the cooking method. **Food Chemistry**, v. 273, p. 172-177, 2019.

LLORENT-MARTÍNEZ, E. J., FERNÁNDEZ-DE CÓRDOVA, M. L., ORTEGA-BARRALES, P., RUIZ-MEDINA, A. Characterization and comparison of the chemical composition of exotic superfoods. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 444-451, 2013.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2013, 297 p.

MONTEIRO, K. L.; DE OLIVEIRA, C.; SILVA, B. M. S.; MÔRO, F. V.; DE CARVALHO, D. A. Morphological characteristics of fruit, seed e post-seminal development of *Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch. **Ciência Rural**, v. 42, p. 90-97, 2012.

MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R.; BARROS, N. V. A.; PORTO, R. G. C. L.; BRANDÃO, A. C. A. S.; LIMA, A.; FETT, R. Bioactive compounds and antioxidant activity three fruit species from the Brazilian Cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 41, n. 3, p. 1-8, 2019.

- MOREIRA, L. S.; CHAGAS, B. C.; PACHECO, C. S. V.; SANTOS, H. M.; DE MENEZES, L. H. S.; NASCIMENTO, M. M.; BATISTA, M. A. S.; DE JESUS, R. M.; AMORIM, F. A. C.; SANTOS, L. N.; DA SILVA, E. G. P. Development of procedure for sample preparation of cashew nuts using mixture design and evaluation of nutrient profiles by Kohonen neural network. **Food Chemistry**, v. 273, n. 1, p. 136-143, 2019.
- NOVAES, C. G.; ROMÃO, I. L. S.; SANTOS, B. G.; RIBEIRO, J. P.; BEZERRA, M. A.; DA SILVA, E. G. P. Screening of Passiflora L. mineral content using principal component analysis and Kohonen self-organizing maps. **Food Chemistry**, v. 233, p. 507-513, 2017.
- OLIVEIRA-JÚNIOR, R. G.; FERRAZ, C. A. A.; SOUZA, G. R.; GUIMARÃES, A. L.; OLIVEIRA, A. P.; SARAIVA, S. R. G. L.; ROLIM, L. A.; ROLIM-NETO, P. J.; ALMEIDA, J. R. G. S. Phytochemical analysis and evaluation of antioxidant and photoprotective activities of extracts from flowers of Bromelia laciniosa (Bromeliaceae). **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 31, n. 3, p. 600-605, 2017.
- ORSI, D. C.; CARVALHO, V. S.; NISHI, A. C. F.; DAMIANI, C.; ASQUIERI, E. R. Use of sugar apple, atemoya and soursop for technological development of jams - chemical and sensorial composition. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, p. 560-566, 2012.
- PEDROSA, M. W.; MASCARENHAS, M. H. T.; CARVALHO, E. R. O.; SILVA, L. S.; SANTOS, I. C.; CARLOS, L. A. **Hortaliças não convencionais: saberes e sabores**. Belo Horizonte, 2012. 22 p.
- PEREIRA, R. J.; CARDOSO, M. G. Vegetable secondary metabolites and antioxidants benefits. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, p. 146-152, 2012.
- POTORTÌ, A. G.; DI BELLA, G.; MOTTESE, A. F.; BUA, G. D.; FEDE, M. R.; SABATINO, G.; SALVO, A.; SOMMA, R.; DUGO, G.; LO TURCO, V. Traceability of Protected Geographical Indication (PGI) Interdonato lemonpulp by chemometric analysis of the mineral composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 69, p. 122-128, 2018.
- PROENÇA, I. C. L.; ARAUJO, A. L. R.; TOMAZELLA, V. B.; MENDES, R. C.; GOMES, L. A. A.; RESENDE, L. V. Plantas alimentícias não convencionais (PANC's): relato de experiência em horta urbana comunitária em município do sul de Minas Gerais. **Revista Extensão em Foco**, v. 17, p. 133-148, 2018.
- RIBEIRO, L. O.; VIANA, E. S.; GODOY, R. L. O.; DE FREITAS, S. C.; FREITAS, S. P.; DA MATTA, V. M. Nutrients and bioactive compounds of pulp, peel and seed from umbu fruit. **Ciência Rural**, v. 49, n. 4, p. 1-8, 2019.
- RODRIGUES SÁ, R.; CALDAS, J. C.; SANTANA, D. A.; LOPES, M. V.; DOS SANTOS, W. N. L.; KORN, M. G. A.; SANTOS JÚNIOR, A. F. Multielementar/centesimal composition and determination of bioactive phenolics in

dried fruits and capsules containing Goji berries (*Lycium barbarum* L.). **Food Chemistry**, v. 273, p. 15-23, 2019.

SANTOS, B. R. S.; MINHO, L. A. C.; SILVA, E. F. R.; SAUTHIER, M. C. S.; CALDAS, J. C.; DA SILVA, E. G. P.; SANTANA, D. A.; DOS SANTOS, W. N. L. Chemometric tool applied to evaluation of fruit bioactive compounds extraction. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 1176-1189, 2020a.

SANTOS, B. R. S.; SILVA, E. F. R.; MINHO, L. A. C.; BRANDÃO, G. C.; DOS SANTOS, A. M. P.; DOS SANTOS, W. P. C.; SILVA, M. V. L.; DOS SANTOS, W. N. L. Evaluation of the nutritional composition in effect of processing cassava leaves (*Manihot esculenta*) using multivariate analysis techniques. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104-271, 2020b.

SAUTHIER, M. C. S. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de substâncias fenólicas em frutas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e avaliação de fenólicos, flavonoides, antocianinas totais e atividade antioxidante por espectrofotometria**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

SAUTHIER, M. C. S.; DA SILVA, E. G. P.; SANTOS, B. R. S.; SILVA, E. F. R.; CALDAS, J. C.; MINHO, L. A. C.; DOS SANTOS, A. M. P.; DOS SANTOS, W. N. L. Screening of *Mangifera indica* L. functional content using PCA and neural networks (ANN). **Food Chemistry**, v. 273, p. 115-123, 2019.

SERENO, A. B., BAMPI, M., DOS SANTOS, I. E., FERREIRA, S. M. R., BERTIN, R. L., KRÜGER, C. C. H. Mineral profile, carotenoids and composition of cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal), a wild Brazilian fruit. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 72, p. 32-38, 2018.

SILVA, E. F. R. **Pétalas de rosa (*Rosa* spp.): uma fonte alternativa de nutrientes na alimentação**. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SILVA, E. F. R.; SANTOS, B. R. S.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, M. V. L.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, W. P. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; DOS SANTOS, A. M. P. Screening of minerals, proximate composition and physico-chemical characteristics in the discrimination of Oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch.) using Kohonen self-organizing maps, PCA and HCA. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 21576-21597, 2020.

SIVANANDAM, S. N.; DEEPA, S. N. **Introduction to genetic algorithms**. Springer Science & Business Media, 2007. 442 p.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA – UNICAMP, 2011. 161 p. Disponível em: [http://www.nepa.unicamp.br/taco/contar/taco\\_4\\_edicao\\_ampliada\\_e\\_revisada.pdf?arqui=vo=taco\\_4\\_versao\\_ampliada\\_e\\_revisada.pdf](http://www.nepa.unicamp.br/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arqui=vo=taco_4_versao_ampliada_e_revisada.pdf). Acesso em: 13 jul. 2018.

TIBURSKI, J. H.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R.; GODOY, R. L. O.; PACHECO, S. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) pulp. **Food Research International**, v. 44, p. 2326-2331, 2011.

TULER, A. C.; PEIXOTO, A. L.; DA SILVA, N. C. B. Unconventional food plants in the rural (UFP) community of São José da Figueira, Durandé, Minas Gerais, Brazil. **Rodriguésia**, v. 70, p. 1-12, 2019.

USDA. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, USDA Food composition database. Disponível em: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/nutrients/index>. Acesso em: 4 jul. 2018.

XI, J.; XUE, Y.; XU, Y.; SHEN, Y. Artificial neural network modeling and optimization of ultrahigh pressure extraction of green tea polyphenols. **Food Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 320-326, 2013.

YAGHINI, M.; KHOSHRAFTAR, M. M.; FALLAHI, M. A hybrid algorithm for artificial neural network training. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 26, n. 1, p. 293-301, 2013.

ZHANG, N.; SHEN, K.; YANG, X.; LI, Z.; ZHOU, T.; ZHANG, Y.; SHENG, Q.; ZHENG, J. Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap. **Food Chemistry**, v. 264, p. 462-470, 2018.

## CAPÍTULO 2

**Avaliação do perfil químico em pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) usando análise exploratória com *software R***



# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.2 Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze)

O pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) (Figura 7), pertencente a família *Araucariaceae*, é uma espécie nativa da América do Sul encontrado em países como Argentina, Paraguai e nas regiões do Sudeste e Sul do Brasil, constituinte da Mata Atlântica. E dada a sua importância na economia daquelas regiões dado o seu largo consumo e comercialização entre os meses de abril a julho, sobretudo, dentre as festas populares (GUERRA *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2002; SOARES; MOTA, 2004; CLADERA-OLIVEIRA *et al.*, 2012; BARBOSA *et al.*, 2019). Essa planta é conhecida por vários nomes populares, tais como: curi (origem indígena), pinhão-brasileiro, pinheiro, pinheiro-do-Paraná, pinheiro-brasileiro, pinheiro-são-josé, pinheiro-macho-fêmea, pinheiro-cajuca, pinheiro-das-missões, pinheiro nacional, pinheiro-chorão, pinheiro-rajado, pinho, pinho-do-Paraná, pinho-brasileiro, entre outros (SOARES; MOTA, 2004).

**Figura 7** - Imagem mostrando a pinha e os pinhões.



Fonte: <https://images.uncyc.org/pt/0/0f/Pinhaopinha.jpg>.

Sobre a produção, industrialização e comercialização do pinhão, por se tratar de um produto sazonal, de alta perecibilidade, rápido brotamento e passível de ataque microbiológico dada a sua alta umidade (o que compromete a capacidade

armazenamento), o pinhão ainda se configura restrito comercialmente, logo, acaba não despertando até o momento amplo interesse da indústria (KRAMER; JONG; NORENA, 2004). O consumo desse produto, todavia, acaba não se estendendo por outras regiões do país, restringindo-o enquanto gênero alimentício habitual, o que culmina em poucas pesquisas em torno de sua conservação, industrialização e distribuição pelo país e pelas demais estações do ano (SANTOS *et al.*, 2002).

Além disso, o sistema de coleta dessas sementes ainda se configura manual, usualmente realizado por nativos/coletores, quando não há um manejo voltado à seleção, à armazenamento/estocagem e ao processamento do pinhão que levem em conta a temperatura e a manutenção das propriedades desse produto (KRAMER; JONG; NORENA, 2004).

Algumas pesquisas mostram as propriedades medicinais contidas no pinhão sendo comumente utilizada no tratamento de anemia, azia e tumores (BRANCO *et al.*, 2016) e os efeitos farmacológicos da lectina com ações antiinflamatórias e antibacterianas (SANTI-GADELHA *et al.*, 2006) e atividades depressoras no sistema nervoso central (VASCONCELOS *et al.*, 2009). Outra evidência farmacológica, é o baixo índice glicêmico em sementes de pinhão cozida que contribui na prevenção e tratamento de doenças crônicas como cardiovasculares, diabetes, dislipidemia e obesidade. Essas sementes cozidas apresentam alto teor de amilose no amido que favorece a formação do amido resistente, resultando numa lenta absorção de glicose no organismo humano (CORDENUNSI *et al.*, 2004).

A semente de pinhão tem aplicação na culinária, devido ao valor nutricional e seu sabor neutro que possibilita a elaboração de novas receitas e no desenvolvimento de produtos inovadores à base de farinha de pinhão na indústria alimentícia como: pães, bolos, biscoitos, doces, suflês, mistura para sopas, dentre outras (ACORSI *et al.*, 2009; CAPELLA; PENTEADO; BALBI, 2009). A composição química da semente de pinhão foi abordada por da Silva *et al.* (2016), que determinaram a composição centesimal (umidade, cinzas, proteínas totais, lipídios totais e fibras totais e carboidratos) em sementes *in natura*, a fim de avaliar os valores nutricionais no endosperma do pinhão. Além do estudo com os óleos vegetais (ácidos graxos das séries ômega-6 e ômega-3, tocoferol total e fitosterol total) os quais contribuem para a redução de risco de doenças alérgicas, cardiovasculares e câncer.

O efeito do processamento térmico em alimentos vegetais influencia nas propriedades nutricionais durante o cozimento, através da lixiviação de minerais, macromoléculas e micromoléculas com afinidade ao meio aquoso (DE SOUZA *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2019). Cordenunsi *et al.* (2004) investigaram a composição química e índice glicêmico em pinhões cozidos e crus, oriundo de São Paulo. Após o processamento térmico, os autores não notaram diferença no teor de amido total, fibra solúveis, lipídios e umidade. Entretanto, perceberam a diminuição dos teores de Cu, Mg e P e açúcares solúveis, devido a lixiviação proveniente da água de cozimento. No caso das substâncias bioativas ocorreu à migração da quercetina e fenólicos totais da casca para semente, que resultou no tingimento das sementes brancas em marrons e também da água usada no cozimento por causa da presença de substâncias polifenólicas oxidadas. Esses resultados mostraram que o processo de cocção favoreceu o enriquecimento dos pinhões com substâncias bioativas, que são benéficas para saúde humana porque possuem propriedades antioxidantes, pois atuam preventivamente em doenças cardiovasculares e câncer.

## **1.2 Técnicas quimiométricas com uso do *software R***

Na literatura existem vários estudos em matrizes de alimentos vegetais usando os *softwares Stata, SPSS, STATISTICA e MATLAB* para análise exploratória de dados (DOS SANTOS *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020a; SILVA *et al.*, 2020). Porém, a utilização destes *softwares* requer uma licença que tem um custo elevado. Entretanto, a utilização de *softwares* livres vem aumentando entre a comunidade científica. Dentre esses *softwares* livre utilizados para a manipulação de dados tem-se o *Software R*.

O *software* livre R é um ambiente de programação que possibilita ao usuário manipular, analisar e visualizar dados para a tomada de decisão. É possível aplicar uma variedade de técnicas estatísticas univariadas e multivariadas por meio dos códigos abertos do *software R*. O *software* tem a vantagem de ser executado em vários sistemas operacionais, tais como: *GNU Linux, Microsoft Windows, Mac OS X* dentre outros (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2020). Na literatura, o *software R*

pode ser aplicado em diferentes áreas, tais como: alimentícias, ambiental, química, economia, dentre outras.

Destaca-se, a revisão sistemática por meio de meta-análise com uso do *software R* para avaliar evidências dos níveis de chumbo em alimentos produzidos e consumidos no território brasileiro. A revisão tinha 67 publicações com amostras alimentícias que foram organizadas em 12 categorias de alimentos semelhantes (açúcar; bebidas; alimentos infantis; cacau, nozes e produtos; carnes e derivados; cereais, grãos e produtos; frutas e frutas produtos; leite e produtos lácteos; ovos; pasta de óleo e gordura; vegetais e produtos vegetais e outros alimentos), no qual usou o modelo aleatório para estabelecer os níveis de Pb nos diferentes alimentos empregando o *software R*. Dessa maneira, a meta-análise aplicada na revisão sistemática foi importante para mostrar os resultados sobre a contaminação por Pb nos alimentos. Logo, essa estratégia foi viável para entendimento de questões relacionadas ao Pb presentes nos alimentos e sua avaliação do risco de ingestão desse elemento tóxico para saúde humana (VASCONCELOS NETO *et al.*, 2019).

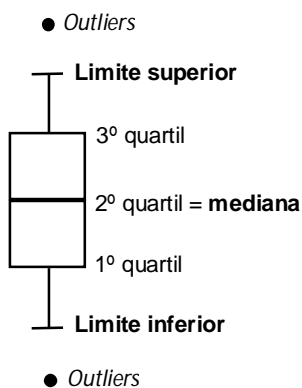
Corrêa *et al.* (2021) realizaram um planejamento fatorial com ponto central, cujas variáveis investigadas foram carga enzimática, porcentagem de água e tempo de hidrólise para otimizar o efeito do tratamento dos grãos de café arábica com asparaginase usando o *software R* com a interface gráfica *RStudio*. Eles notaram que a condição otimizada no pré-tratamento do grão com vapor foi essencial, porque a carga enzimática reduziu o teor de acrilamida determinada por UPLC-MS/MS nesta matriz. Além da asparaginase não influenciou nas concentrações de ácido cafeíco, ácido clorgênico e cafeína determinadas pelo HPLC-DAD.

O teste de Kruskal Wallis é uma alternativa não paramétrica (os dados não seguem uma distribuição normal) para comparar duas ou mais amostras independentes em relação as medianas populacionais. Neste teste, a hipótese nula,  $H_0$ , assume que as medianas populacionais são todas iguais, ou seja, as amostras são provenientes da mesma população com o mesmo formato de distribuição (VIRGILLITO, 2006). O valor de p menor ou igual a um nível de significância (denotado como  $\alpha$ ) indica que existe uma diferença estatisticamente significativa entre as medianas. Quando o valor de p é maior que o nível de significância pode-se concluir que não existe diferença significativa entre as medianas.

O gráfico de caixa ou *boxplot* é uma ferramenta gráfica que possibilita visualizar a distribuição e valores discrepantes (*outliers*) dos dados. Como também,

pode ser utilizado para comparar a distribuição dos dados entre as variáveis. O *boxplot* é constituído pelo primeiro e terceiro quartil e pela mediana, por limites inferiores e superiores (MONTGOMERY; RUNGER, 2009). Na Figura 8 estão dispostos os componentes do *boxplot*.

**Figura 8** - Representação dos componentes do gráfico de caixa ou *boxplot*.



Fonte: Próprio autor.

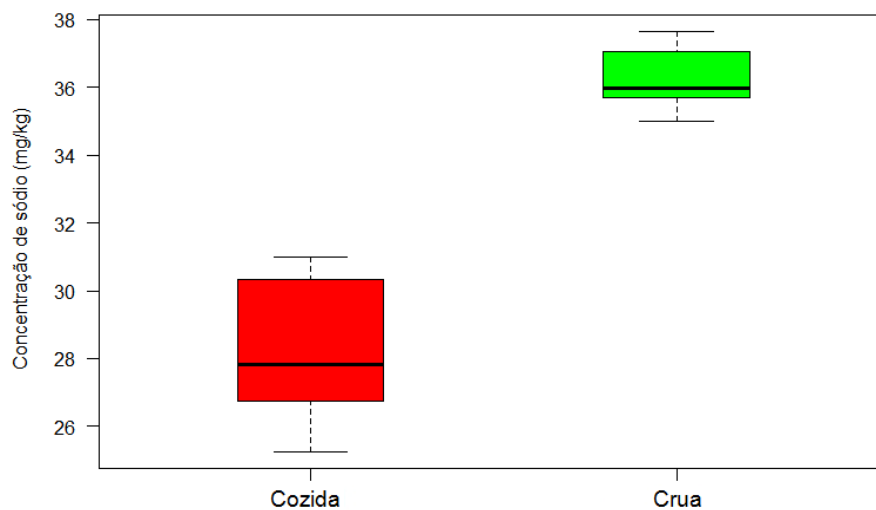
Os limites inferior e superior apresentados na Figura 8 são calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente. Com o cálculo destes limites é possível verificar a presença de *outliers* (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

Limite Inferior = Primeiro Quartil - 1,5 \* (Terceiro Quartil - Primeiro Quartil)  
(Equação 1)

Limite Superior = Terceiro Quartil + 1,5 \* (Terceiro Quartil - Primeiro Quartil)  
(Equação 2)

Com o *Boxplot* é possível obter as seguintes informações do conjunto de dados: posição, dispersão, assimetria, comprimento da cauda e *outliers* (medidas discrepantes). A Figura 9 demonstra um exemplo genérico de um *boxplot* aplicado nos dados de concentração de sódio em amostras de semente crua e cozida.

**Figura 9** - *Boxplot* da concentração de sódio em amostras de sementes crua e cozidas.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 9, percebe-se que não houve a presença de *outliers* nas amostras de semente crua e cozida. Porém, as amostras que passaram pelo processo térmico apresentaram um maior intervalo interquartilico (diferença entre o terceiro quartil e o primeiro quartil) quando comparado com as amostras *in natura*. Isso significa que a concentração de sódio nas amostras cozidas apresenta uma maior dispersão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a composição mineral, composição centesimal, valor calórico total e teor de chumbo em pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) de cinco estados brasileiros observar os efeitos da cocção nestas sementes usando ferramentas quimiométricas através do *software R*.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a composição mineral de cálcio (Ca), potássio (K), fósforo (P), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) em amostras de pinhão (crua e cozida) coletadas em 5 estados brasileiros.
- Analisar o teor de chumbo em pinhão usando a técnica espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.
- Validar o método desenvolvido por meio dos parâmetros de desempenho (precisão, exatidão, linearidade, limites de detecção e quantificação) para comprovar a aplicabilidade dessa matriz.
- Aplicar uma análise exploratória dos dados na composição mineral através do gráfico de *Boxplot* com teste de Kruskal Wallis, seguida por análise de componentes principais (PCA) e análise de componentes hierárquicos (HCA) usando o *software R*, com a finalidade de observar as possíveis discriminações das amostras pelo processamento térmico submetido às amostras de pinhão brasileiras.
- Contribuir para atualização da Tabela de Composição de Alimentos para este tipo de matriz.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Coleta e pré-processamento das amostras**

As amostras foram obtidas em vários pontos comerciais, cerca de 1 kg, incluindo Fazenda (FA); Feira (FR) e Mercado (M) localizados em cinco estados brasileiros, tais como: Minas Gerais (MG), São Paulo (SP), Paraná (PR), Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS). As amostras foram lavadas com solução de extran e depois com água deionizada e divididas em duas porções para compor os tipos de processamento (crua e cozida). As sementes cruas (cerca de 500 g) foram descascadas, trituradas no liquidificador e armazenadas em recipientes plásticos, devidamente identificadas. A cocção procedeu-se adicionando-se 600 mL de água desionizada a 500 g de sementes e submetidas ao aquecimento sob pressão por 40 minutos. Após a cocção, descartou-se a água sobrenadante e retirou-se as cascas. A trituração foi feita em liquidificador de igual modo para as sementes cruas. A massa triturada foi colocada em recipientes plásticos e identificados. Ambas as amostras (cruas e cozidas) foram submetidas a determinação da composição centesimal em base úmida, também foram liofilizadas para determinação da composição mineral e elemento tóxico.

#### **3.2 Determinação da composição mineral e elemento tóxico em pinhão**

##### **3.2.1 Materiais, reagentes e soluções**

Todos os reagentes e solventes usados no método de digestão ácida foram de alto grau analítico obtidos na Merck (Darmstadt, Alemanha). Para o procedimento de decomposição ácida das amostras, foram utilizados ácido nítrico 65% v v<sup>-1</sup> e peróxido de hidrogênio 30% v v<sup>-1</sup>. Para o preparo de todas as soluções, foi utilizada água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida em sistema de purificação Milli-Q (Millipore, MA, EUA). Para a preparação das soluções de trabalho padrão, foram utilizadas as soluções estoque dos elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn (1000 a 4000 mg L<sup>-1</sup>). Para determinar o teor de carbono residual, foi preparada uma solução



estoque de carbono de 20.000 mg L<sup>-1</sup> de ácido cítrico. A exatidão do método foi confirmada por CRM de folhas de maçã (NIST 1515) no ICP OES. Todas as vidrarias de laboratório foram imersas em um banho de solução de ácido nítrico 10% v v<sup>-1</sup> por 12 horas e em seguida lavadas com água ultrapura. Em seguida, todos os materiais foram secos em condições de ar limpo em temperatura ambiente.

Para a determinação do chumbo, foram preparadas soluções padrão de trabalho em ácido nítrico 0,5% (v v<sup>-1</sup>), por meio da diluição de uma solução padrão de chumbo que continha uma concentração de chumbo de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Uma solução padrão de estoque que continha uma concentração de alumínio de 1000 µg mL<sup>-1</sup> foi usada como modificador químico. A vidraria foi mantida em solução de ácido nítrico a 10% (v v<sup>-1</sup>) para descontaminação por 24 horas.

### 3.2.2 Instrumentação

Um modelo de balança analítica AUX220 de Shimadzu (Kyoto, Japão) foi usado em algumas etapas dos métodos analíticos. Na etapa de secagem para composição mineral foi utilizado um liofilizador K202 (Liotop, Brasil). Um bloco digestor modelo TE-040/25 (Tecnal, Brasil) foi usado para decomposições ácidas a fim de determinar a composição mineral.

O equipamento utilizado para a determinação simultânea da composição mineral foi um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo Vista PRO da Varian (Mulgrave, Austrália) equipado com visualização axial, detector de dispositivo acoplado a carga, nebulizador de *spray* e câmara de nebulização *Stumar-masters*. Os parâmetros instrumentais usados para a quantificação de múltiplos elementos foram os seguintes: taxa de fluxo de gás auxiliar de 1,5 L min<sup>-1</sup>, taxa de fluxo de gás de plasma de 15,0 L min<sup>-1</sup>, potência de radiofrequência (RF) de 1,0 kW e taxa de fluxo de gás nebulizador de 1,5 L min<sup>-1</sup>. As linhas de emissão (nm) foram medidas em: C I (193,030), Ca II (422,673), Cu I (324,754), Fe II (238,204), K I (766,490), Mg I (285,213), Mn II (257,610), P I (213,618) e Zn I (213,857).

O chumbo foi determinado usando um espectrômetro de absorção atômica de forno de grafite modelo ZEE nit 600 da Analytik Jena AG (Jena, Alemanha) equipado com um amostrador automático MPE-60 (Analytik Jena), tubos revestidos de grafite

pirolítico aquecidos transversalmente com a plataforma PIN e correção de fundo de efeito Zeeman. Uma lâmpada de cátodo oco de chumbo (Analytik Jena) foi utilizada como fonte de radiação com as seguintes características: corrente da lâmpada de 4 mA, comprimento de onda de 283,3 nm e largura de banda espectral de 0,8 nm. Os sinais analíticos foram medidos como absorvância integrada. O programa de temperatura do forno de grafite utilizado para determinar o Pb envolveu as seguintes etapas: 1) Secagem 1: temperatura de 80 °C, rampa de 50 °C s<sup>-1</sup> e tempo de espera de 15 s; 2) Secagem 2: temperatura de 120 °C, rampa de 10 °C s<sup>-1</sup> e tempo de espera de 15 s; 3) Secagem 3: temperatura de 140 °C, rampa de 5 °C s<sup>-1</sup> e tempo de espera de 10 s; 4) Pirólise: temperatura de 800 °C, rampa de 50 °C s<sup>-1</sup> e tempo de espera de 20 s; 5) Auto-zero: temperatura de 800 °C, rampa de 0 °C s<sup>-1</sup> e tempo de espera de 5 s; 6) Atomização: temperatura de 2000 °C, rampa de 3000 °C s<sup>-1</sup> e *hold time* de 4 s e 7) Limpeza: temperatura de 2550 °C, rampa de 3000 °C s<sup>-1</sup> e *hold time* de 4 s. O argônio foi utilizado como gás de purga e proteção com vazão interna de 2,0 L min<sup>-1</sup> em todas as etapas, sendo o fluxo interno interrompido durante a etapa de atomização. Durante a análise, um volume de injeção de 20 µL da amostra e co-injeção de 5 µL do modificador químico foram introduzidos no tubo de grafite.

### 3.2.3 Procedimento digestão ácida e validação do método

Todas as amostras de pinhão foram secas em liofilizador a -42 °C e 0,025 mbar por 72 h. Em seguida, amostras de cada ponto de coleta foram processadas em liquidificador doméstico. Posteriormente, foram armazenados em recipientes plásticos no dessecador. Uma massa de amostra liofilizada de aproximadamente 200 mg foi diretamente pesada em um tubo de digestão. Em seguida, os tubos foram colocados no bloco digestor e 2,0 mL de ácido nítrico 65% (v v<sup>-1</sup>) foram adicionados a cada tubo. Dedo frio foi usado como sistema de refluxo. Então, a mistura foi aquecida na temperatura de 140 °C por cerca de 1 hora. Após esse tempo, volumes de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v v<sup>-1</sup>) foram adicionados a cada 30 minutos, em um total de 1,0 mL. O tempo total do procedimento de digestão foi de cerca de 2 horas. Depois, as soluções residuais foram transferidas para tubos de centrifuga de 15 mL e o volume ajustado para 10 mL usando água ultrapura. Branco analítico e o material de referência certificado de folhas de maçã

(CRM 1515) foram obtidos usando o mesmo procedimento utilizado para as amostras. Todo o experimento foi realizado em triplicata.

Para a determinação dos multielementos (C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn) foi realizada a leitura no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Posteriormente, os dados foram tratados pelo programa da *Microsoft Office Excel 10*, cujos valores das concentrações obtidos em base seca foram convertidos para base úmida. Os resultados obtidos pela determinação da composição mineral do pinhão foram processados pelo *software livre R* versão 4.0.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2020).

### **3.3 Determinação da composição centesimal em pinhão**

#### **3.3.1 Materiais, reagentes e soluções**

Todos os reagentes e solventes usados no método de digestão ácida foram de alto grau analítico obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Para a determinação do centesimal, foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de amônio, ácido bórico, verde de bromo-cresol, sulfato de cobre, ácido clorídrico, vermelho de metila, laranja de metila, sulfato de potássio, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico.

#### **3.3.2 Instrumentação**

Um modelo de balança analítica AUX220 de Shimadzu (Kyoto, Japão) foi usada para pesagem das amostras. Um bloco digestor modelo TE-040/25 (Tecnal, São Paulo, Brasil) e um destilador de nitrogênio modelo MA-036 de Marconi (São Paulo, Brasil) foram usados para determinar o teor de proteínas totais. A estufa modelo Q317M de QUIMIS (São Paulo, Brasil) foi usada para determinar o teor de umidade. Uma mufla modelo Q318S de QUIMIS (São Paulo, Brasil) para determinar o teor de cinzas totais.

### 3.3.3 Procedimento para determinação da composição centesimal em pinhão

A metodologia analítica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) foi utilizada para determinação da composição centesimal (umidade, cinzas totais, proteínas totais e carboidratos totais) e para o cálculo do valor calórico total utilizou-se os coeficientes de Atwater na amostra de pinhão crua e cozida. Todos os experimentos, os pinhões foram analisados em triplicata.

A umidade foi determinada pelo método gravimétrico com a utilização de calor, para evaporação de substâncias voláteis a 105 °C. Assim, aproximadamente 5 g de amostra foi aquecida até a obtenção de peso constante. O teor de cinzas foi obtido por incineração em mufla a 550 °C de 5 g de amostra até a obtenção de peso constante. O teor de proteínas foi obtido pelo método de Kjeldahl, que consiste na determinação do nitrogênio total, o qual possui três etapas (digestão, destilação e titulação). Deste modo, a digestão consistiu no aquecimento a cerca de 330 °C de 0,5 g da amostra, 0,01 g da mistura catalítica (sulfato de cobre e sulfato de potássio) e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, por cerca de três horas. Seguida a digestão, procedeu-se a destilação do N, adicionando-se 25 mL de hidróxido de sódio a 40% num sistema de arraste a vapor (destilador de N), recolhendo-se o destilado em 50 mL de ácido bórico 4% e 2 gotas do indicador (vermelho de metila e verde de bromocresol). Por fim, titulou-se o borato de amônio com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Para converter o resultado de proteína bruta usou-se o fator 6,25.

O cálculo de carboidratos totais foi feito pela diferença dos valores encontrados (%) para umidade, cinzas, lipídios e proteínas. O valor calórico total foi determinada através do cálculo da somatória da multiplicação dos fatores de conversão Atwater por 4 kcal g<sup>-1</sup> para teor de proteínas e carboidratos, e por 9 kcal g<sup>-1</sup> para lipídios. Considerou-se o valor de lipídios de 0,01% para o cálculo de carboidrato total e valor calórico total em todas as amostras.

### 3.4 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas no *software livre R* versão 4.0.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2020) com a interface *Rstudio* na versão 1.3.1073 (RSTUDIO TEAM, 2020). Com os resultados do processamento térmico submetido os pinhões aplicaram-se as seguintes ferramentas estatísticas: teste de normalidade de Shapiro Wilk (KORKMAZ; GOKSULUK; ZARARSIZ, 2014) para verificar se os dados seguem uma distribuição normal, gráfico de caixa ou *boxplot* com teste de comparação entre grupos (KASSAMBARA, 2020), análise de componentes principais (KASSAMBARA; MUNDT, 2020) e análise de agrupamento hierárquico (KASSAMBARA; MUNDT, 2020). O pacote *ggplot2* (WICKHAM, 2016) foi utilizado para construção dos *boxplot* incluídos com a média.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Parâmetros analíticos do método empregado e avaliação do perfil químico

Todas as figuras de mérito obtidas para o método analítico por ICP OES e GF AAS são apresentadas na Tabela 10. A precisão foi expressa como um desvio padrão relativo (% RSD), em que todos os analitos obtiveram menor ou igual a 7,3% ( $n = 10$ ). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2002). O teor de carbono residual (RCC) estava na faixa de 1,28-3,30% ( $m m^{-1}$ ) para o pinhão cru e 1,52-3,41% ( $m m^{-1}$ ) para o pinhão cozido coletada em diferentes estados brasileiros, portanto os valores de RCC são considerados baixos, comprovando a eficiência do procedimento de digestão ácida neste trabalho. Os valores de RCC deste estudo são semelhantes aos dados descritos na literatura para matrizes alimentares vegetais quando amostras digeridas em bloco digestor com sistema de refluxo, utilizando dedos frios com a mistura oxidativa de  $HNO_3$  e  $H_2O_2$  (DOS SANTOS *et al.*, 2019). O resultado obtido para a acidez residual foi de 2,80 mol  $L^{-1}$  para o método proposto. Para avaliar a exatidão do procedimento de digestão proposto para o pinhão (cru e cozido) foi confirmado pela análise do CRM

de folhas de maçã. Assim, os resultados obtidos de valor encontrado mostraram boa concordância com o valor certificado.

**Tabela 10** - Parâmetros analíticos dos métodos ICP OES e GF AAS utilizados para a determinação dos elementos em amostras certificadas.

Íons	Precisão (%)	R <sup>2</sup>	LD (mg 100g <sup>-1</sup> )	LQ (mg 100g <sup>-1</sup> )	Valor certificado	Valor encontrado
Ca (II)	7,0	0,9991	1,23	4,12	15250 ± 100 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	14122 ± 1065
Cu (II)	4,7	0,9993	0,029	0,098	5,69 ± 0,13 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	5,55 ± 0,63
Fe (II)	6,2	0,9993	0,129	0,430	82,7 ± 2,6 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	87,9 ± 8,4
K (I)	2,2	0,9992	0,94	3,13	16080 ± 210 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	15484 ± 701
Mg (II)	2,8	0,9986	0,40	1,33	2710 ± 120 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	2589 ± 146
Mn (II)	1,7	0,9991	0,010	0,032	54,1 ± 1,1 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	54,9 ± 0,9
P (I)	0,68	0,9994	0,28	0,95	1593 ± 68 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	1492 ± 35
Pb (II)	n/a	n/a	0,004	0,012	0,20 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,20 ± 0,06
Zn (II)	7,3	0,9991	0,067	0,223	12,45 ± 0,43 <sup>a</sup> µg mL <sup>-1</sup>	12,22 ± 0,93

Fonte: Próprio autor.

<sup>a</sup> CRM Folha de maçã (1515).

<sup>b</sup> CRM Folhas de espinafre (1570a).

Média ± intervalo de confiança, n = 3.

Limite de detecção (LD); Limite de quantificação (LQ).

O chumbo foi determinado pelo GF AAS, os outros elementos pelo ICP OES.

Os resultados de concentração de minerais e composição centesimal obtidos em amostras de pinhão, em que os códigos foram formados por: cinco estados brasileiros: Minas Gerais (MG), São Paulo (SP), Paraná (PR), Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS); local de aquisição das amostras: Fazenda (FA); Feira (FR) e Mercado (M); tipo de processamento: crua (1, 2 e 3) e cozida (1.1, 2.1 e 3.1). Nas Tabelas 11 e 12, estão contempladas as concentrações médias de cada analito em triplicatas com respectivos valores de intervalo de confiança (n = 3). Para analisar os teores de minerais, umidade, cinzas totais e proteínas totais obtidos das amostras de pinhão crua e cozida deste estudo, é evidente o seu decréscimo após o efeito do processamento térmico (Tabelas 11 e 12).

Tabela 11 - Médias de concentrações da composição mineral em pinhão.

Amostra	Composição mineral (mg 100g <sup>-1</sup> )							
	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn
<b>Crua</b>								
MGFA(1, 2, 3)	20,7 ± 1,0	0,160 ± 0,013	0,550 ± 0,052	606,1 ± 19,0	61,4 ± 3,7	0,382 ± 0,041	142,5 ± 5,7	1,13 ± 0,04
MGFR(1, 2, 3)	21,4 ± 0,9	0,157 ± 0,005	0,544 ± 0,051	610,8 ± 32,1	56,1 ± 0,3	0,328 ± 0,005	140,0 ± 2,9	0,927 ± 0,013
SPM(1, 2, 3)	18,5 ± 1,8	0,187 ± 0,018	0,590 ± 0,043	658,4 ± 22,8	61,2 ± 4,7	0,138 ± 0,026	163,7 ± 6,1	0,879 ± 0,021
PRFR(1, 2, 3)	12,2 ± 0,4	0,136 ± 0,005	0,495 ± 0,038	503,7 ± 3,7	51,4 ± 0,6	0,342 ± 0,003	114,2 ± 5,5	0,678 ± 0,036
PRFA(1, 2, 3)	16,2 ± 0,2	0,110 ± 0,016	0,332 ± 0,037	541,3 ± 25,9	52,1 ± 3,0	0,180 ± 0,059	127,8 ± 4,3	0,525 ± 0,024
PRM(1, 2, 3)	12,3 ± 0,4	0,104 ± 0,006	0,358 ± 0,033	472,9 ± 10,3	44,9 ± 0,3	0,141 ± 0,020	119,9 ± 2,8	0,432 ± 0,040
SCFA(1, 2, 3)	13,3 ± 1,7	0,230 ± 0,041	0,396 ± 0,051	487,1 ± 1,2	44,2 ± 0,5	0,352 ± 0,033	122,1 ± 5,9	0,647 ± 0,055
SCM(1, 2, 3)	12,9 ± 0,4	0,235 ± 0,001	0,702 ± 0,044	479,4 ± 4,0	45,8 ± 2,5	0,277 ± 0,040	128,8 ± 4,9	0,814 ± 0,055
RSFA(1, 2, 3)	13,6 ± 1,0	0,167 ± 0,020	0,545 ± 0,045	485,1 ± 4,7	45,3 ± 0,8	0,815 ± 0,027	126,9 ± 4,7	0,686 ± 0,006
RSM(1, 2, 3)	11,3 ± 0,4	0,193 ± 0,017	0,546 ± 0,028	514,6 ± 2,7	50,2 ± 3,3	0,771 ± 0,049	128,8 ± 5,5	0,747 ± 0,006
<b>Média</b>	15,2	0,168	0,506	536,0	51,3	0,373	131,5	0,746
<b>Cozida</b>								
MGFA(1.1, 2.1, 3.1)	12,5 ± 1,1	0,101 ± 0,002	0,346 ± 0,013	467,0 ± 4,2	45,1 ± 2,6	0,198 ± 0,009	95,9 ± 1,1	0,690 ± 0,034
MGFR(1.1, 2.1, 3.1)	12,5 ± 1,0	0,0656 ± 0,0149	0,296 ± 0,040	449,1 ± 4,0	42,3 ± 1,6	0,192 ± 0,027	97,2 ± 4,9	0,603 ± 0,014
SPM(1.1, 2.1, 3.1)	14,8 ± 1,1	0,152 ± 0,015	0,481 ± 0,050	549,2 ± 4,9	58,3 ± 5,2	0,106 ± 0,009	142,2 ± 1,7	0,691 ± 0,066
PRFR(1.1, 2.1, 3.1)	9,45 ± 0,12	0,0850 ± 0,0184	0,269 ± 0,044	411,9 ± 5,1	41,5 ± 4,6	0,225 ± 0,026	100,6 ± 1,5	0,564 ± 0,025
PRFA(1.1, 2.1, 3.1)	9,64 ± 0,83	0,0760 ± 0,0067	0,231 ± 0,016	374,6 ± 3,3	29,7 ± 2,0	0,0726 ± 0,0126	76,7 ± 1,4	0,261 ± 0,019
PRM(1.1, 2.1, 3.1)	11,6 ± 0,3	0,0512 ± 0,0046	0,320 ± 0,039	430,7 ± 10,8	35,7 ± 1,4	0,119 ± 0,021	87,0 ± 1,9	0,358 ± 0,043
SCFA(1.1, 2.1, 3.1)	7,74 ± 0,55	0,156 ± 0,021	0,300 ± 0,017	386,1 ± 2,1	38,1 ± 0,4	0,154 ± 0,018	101,2 ± 3,4	0,449 ± 0,028
SCM(1.1, 2.1, 3.1)	9,85 ± 0,33	0,166 ± 0,027	0,313 ± 0,013	392,1 ± 4,9	37,2 ± 4,6	0,117 ± 0,002	107,9 ± 4,4	0,456 ± 0,011
RSFA(1.1, 2.1, 3.1)	10,3 ± 1,0	0,127 ± 0,008	0,344 ± 0,029	371,0 ± 3,0	38,6 ± 0,5	0,404 ± 0,018	98,4 ± 3,7	0,533 ± 0,013
RSM(1.1, 2.1, 3.1)	10,1 ± 0,2	0,147 ± 0,015	0,398 ± 0,030	367,2 ± 4,3	39,9 ± 3,4	0,487 ± 0,053	110,5 ± 3,8	0,592 ± 0,048
<b>Média</b>	10,8	0,113	0,330	419,9	40,6	0,208	101,8	0,520

Fonte: Próprio autor.

Estados brasileiros: Minas Gerais (MG); São Paulo (SP); Paraná (PR); Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS); Local de aquisição da amostra: Fazenda (FA); Feira (FR) e Mercado (M); Tipo de processamento as triplicatas: Crua (1, 2 e 3) e Cozida (1.1, 2.1 e 3.1).

O resultado para a composição mineral foi expresso em base úmida.

**Tabela 12** - Médias de concentrações da composição centesimal em pinhão.

Amostra	Composição centesimal				
	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	Valor calórico total (kcal in 100g)
<b>Crua</b>					
MGFA(1, 2, 3)	58,5 ± 0,1	2,70 ± 0,09	4,34 ± 0,24	34,5 ± 0,1	155,4 ± 0,1
MGFR(1, 2, 3)	57,5 ± 0,5	1,76 ± 0,27	4,47 ± 0,45	36,3 ± 0,5	163,0 ± 0,5
SPM(1, 2, 3)	57,5 ± 0,8	2,18 ± 0,02	4,83 ± 0,08	35,5 ± 0,8	161,3 ± 0,8
PRFR(1, 2, 3)	53,3 ± 0,1	1,85 ± 0,10	3,83 ± 0,34	41,0 ± 0,3	179,5 ± 0,3
PRFA(1, 2, 3)	50,3 ± 0,7	1,63 ± 0,07	3,43 ± 0,34	44,6 ± 0,7	192,1 ± 0,7
PRM(1, 2, 3)	49,0 ± 1,1	1,92 ± 0,05	2,96 ± 0,03	46,2 ± 1,0	196,6 ± 1,0
SCFA(1, 2, 3)	52,3 ± 0,1	1,20 ± 0,03	3,59 ± 0,31	42,9 ± 0,3	186,1 ± 0,3
SCM(1, 2, 3)	52,5 ± 0,5	1,23 ± 0,08	3,78 ± 0,24	42,5 ± 0,4	185,3 ± 0,4
RSFA(1, 2, 3)	51,9 ± 0,1	1,60 ± 0,01	3,93 ± 0,08	42,5 ± 0,1	185,9 ± 0,1
RSM(1, 2, 3)	52,7 ± 0,2	1,58 ± 0,13	3,82 ± 0,16	41,9 ± 0,2	183,1 ± 0,2
<b>Média</b>	53,5	1,76	3,90	40,8	179
<b>Cozida</b>					
MGFA(1.1, 2.1, 3.1)	47,4 ± 0,4	1,42 ± 0,06	3,83 ± 0,13	47,4 ± 0,3	204,8 ± 0,3
MGFR(1.1, 2.1, 3.1)	45,2 ± 1,4	1,43 ± 0,08	4,24 ± 0,45	49,1 ± 1,7	213,6 ± 1,7
SPM(1.1, 2.1, 3.1)	56,3 ± 0,7	1,94 ± 0,05	4,46 ± 0,27	37,3 ± 0,8	166,9 ± 0,8
PRFR(1.1, 2.1, 3.1)	48,8 ± 0,4	1,63 ± 0,01	3,52 ± 0,48	46,1 ± 0,3	198,4 ± 0,3
PRFA(1.1, 2.1, 3.1)	39,9 ± 0,2	1,28 ± 0,02	2,92 ± 0,36	55,9 ± 0,5	235,4 ± 0,5
PRM(1.1, 2.1, 3.1)	41,7 ± 0,7	1,23 ± 0,03	2,78 ± 0,02	54,3 ± 0,7	228,4 ± 0,7
SCFA(1.1, 2.1, 3.1)	47,3 ± 1,1	0,488 ± 0,116	3,23 ± 0,09	48,9 ± 1,0	208,8 ± 1,0
SCM(1.1, 2.1, 3.1)	48,4 ± 1,6	0,937 ± 0,136	3,35 ± 0,19	47,6 ± 0,1	204,0 ± 0,1
RSFA(1.1, 2.1, 3.1)	46,0 ± 1,2	1,01 ± 0,04	3,43 ± 0,42	49,6 ± 1,4	212,1 ± 1,4
RSM(1.1, 2.1, 3.1)	48,1 ± 0,2	1,24 ± 0,07	3,51 ± 0,29	44,0 ± 0,3	190,0 ± 0,3
<b>Média</b>	47,2	1,26	3,53	48,0	206

Fonte: Próprio autor.

Estados brasileiros: Minas Gerais (MG); São Paulo (SP); Paraná (PR); Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS); Local de aquisição da amostra: Fazenda (FA); Feira (FR) e Mercado (M); Tipo de processamento as triplicatas: Crua (1, 2 e 3) e Cozida (1.1, 2.1 e 3.1).

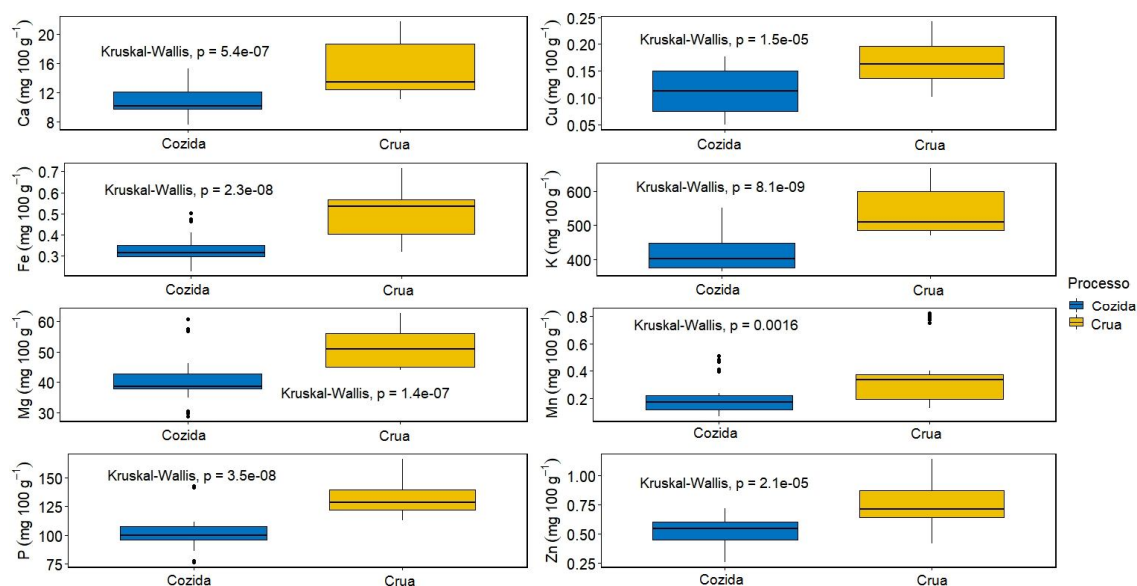


## 4.2 Análise descritiva da composição centesimal e de minerais em pinhão com *software R*

Com o teste de Shapiro Wilk foi possível verificar que os dados não seguiam uma distribuição normal ( $p$ -valor  $< 0,05$ ), portanto aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal Wallis que é análogo a análise de variância (ANOVA) para a comparação das amostras cruas e cozidas. O referido teste não paramétrico indicou um comportamento distinto nas amostras cruas e após o processamento térmico. Infere-se que houve perdas significativas dos elementos minerais nas amostras após a cocção. A lixiviação pode ter sido o mecanismo de perda destes minerais. Essa diferença significativa foi apontada pelo valor de  $p$  ser menor que o nível de significância de 5% (Figura 10).

Dessa maneira, o gráfico *boxplot* com o valor do teste de Kruskal Wallis construído a partir dos resultados da concentração dos multielementos (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn) para o procedimento térmico aplicado nas amostras de pinhão demonstrado na Figura 10. O referido gráfico foi utilizado para representar a variabilidade da concentração dos multielementos em relação à amostra crua e cozida.

**Figura 10** - Gráfico de *boxplot* com valor do teste de Kruskal Wallis para a comparação da composição mineral entre as amostras crua e cozida.

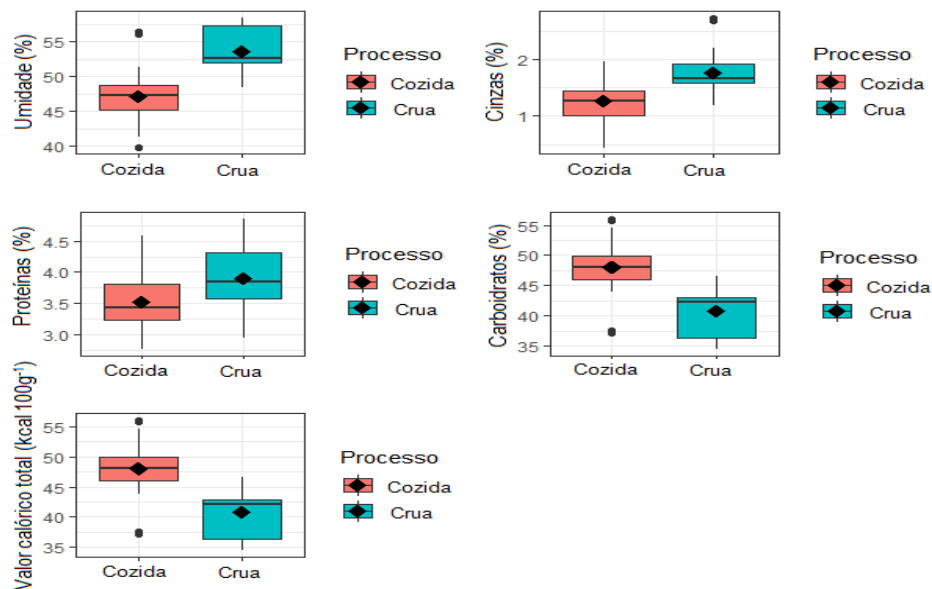


Fonte: Próprio autor.

Percebe-se que as amostras crua e cozida apresentaram comportamentos distintos, devido ao *boxplot* indicar que as referidas amostras demonstraram características diferenciadas em relação à posição, dispersão, assimetria, comprimento da cauda e *outliers* (valores atípicos) (Figura 10). Desse modo, o procedimento térmico possivelmente alterou a concentração dos multielementos quando comparada com a amostra crua. Com o intuito de averiguar esse resultado aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal Wallis que confirmou uma diferença significativa entre as amostras crua e cozida ( $p$ -valor  $< 0,05$ ). Valores atípicos foram observados na Figura 10 para os elementos Fe, Mg e P no procedimento térmico e Mn nas amostras cruas e após o procedimento térmico. A presença destes valores atípicos ou *outliers* afetam diretamente no cálculo da média, indicando que o procedimento térmico interferiu na concentração destes metais.

A Figura 11 representa uma análise descritiva da composição centesimal do pinhão cru e após o tratamento térmico. Observa-se que a composição centesimal do pinhão cru e após o tratamento térmico sofreu uma alteração, devido à distribuição do conjunto de dados das amostras apresentarem valores distintos em relação à média, mediana e dispersão.

**Figura 11** - Gráfico de *boxplot* com o valor médio para a compreensão da variação dos dados e comparação composição centesimal entre as amostras cruas e cozidas.



Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Avaliação da composição de minerais empregando análise exploratória de dados com *software R*

A composição mineral das amostras crua e cozida de pinhão foi avaliada por análise de componentes principais (PCA) e análise de componente hierárquico (HCA), utilizando o *software R*. Estas técnicas são frequentemente utilizadas na pesquisa de comportamentos de padrões (CORREIA; FERREIRA, 2007). O objetivo da utilização destas ferramentas estatísticas é averiguar a formação de grupos entre as amostras cruas e cozidas, pois o *boxplot* da Figura 10 indicou uma diferença significativa entre elas.

Desse modo, uma matriz de dados (60 x 8) foi gerada, na qual as amostras de Minas Gerais (MG), São Paulo (SP), Paraná (PR), Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS) foram dispostas em linhas e os analitos em colunas (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn). Esses dados foram processados por meio de autoescalamento (centrado na média e escalado pela única variância), por causa da grande variação nos teores dos multielementos. Em seguida, ao pré-processamento usou os pacotes do *software R* para calcular os escores e pesos.

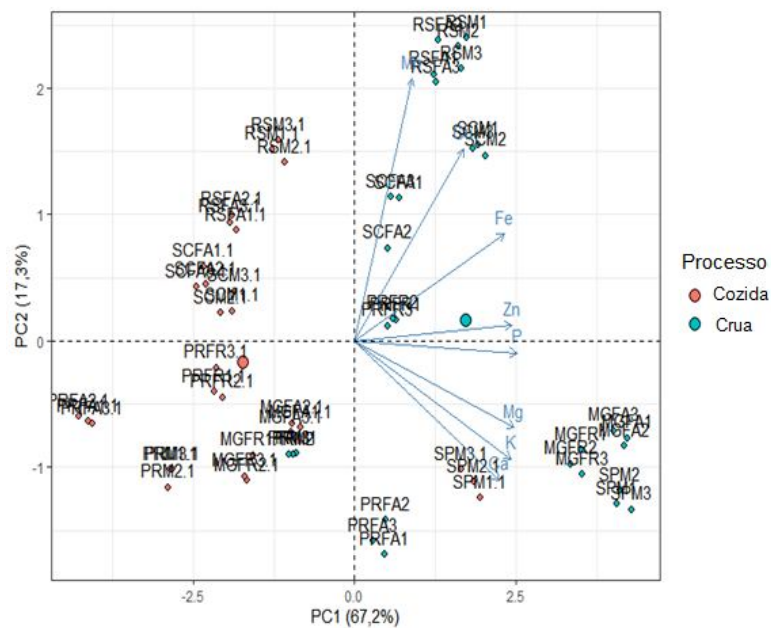
De acordo com a Figura 12A foi possível observar que os dois componentes principais (PC1 e PC2) foram responsáveis por 84,5% da variação total, sobre as amostras cruas e após o tratamento térmico. Em que o PC1 foi responsável por 67,2% da variação total e demonstra a seguinte expressão  $PC1 = 0,8416Ca + 0,6335Cu + 0,8685Fe + 0,9087K + 0,9250Mg + 0,3345Mn + 0,9411P + 0,9139Zn$ . Para a segunda componente principal explicou 17,3% da variação total dos dados e apresentou a expressão  $PC2 = 0,5673Cu - 0,4121Ca + 0,3159Fe - 0,3494K + 0,2575Mg + 0,7762Mn - 0,0355P + 0,0467Zn$ . Assim, observa-se que no PC1, cálcio, cobre, ferro, potássio, magnésio, fósforo e zinco apresentam valores positivos de altas correlações, enquanto no PC2, apenas o manganês tem contribuição expressiva.

Na Figura 12A nota-se uma tendência de formação de 2 grupos de amostras de pinhão; representadas pelas amostras cruas e as amostras resultantes do processamento térmico que induzem a migração dos elementos para a fase aquosa. Isso resultou em quantidades de componentes químicos diferentes nos processos crua e cozida. Conforme Santos *et al.* (2020b) esta separação ocorre por conta da

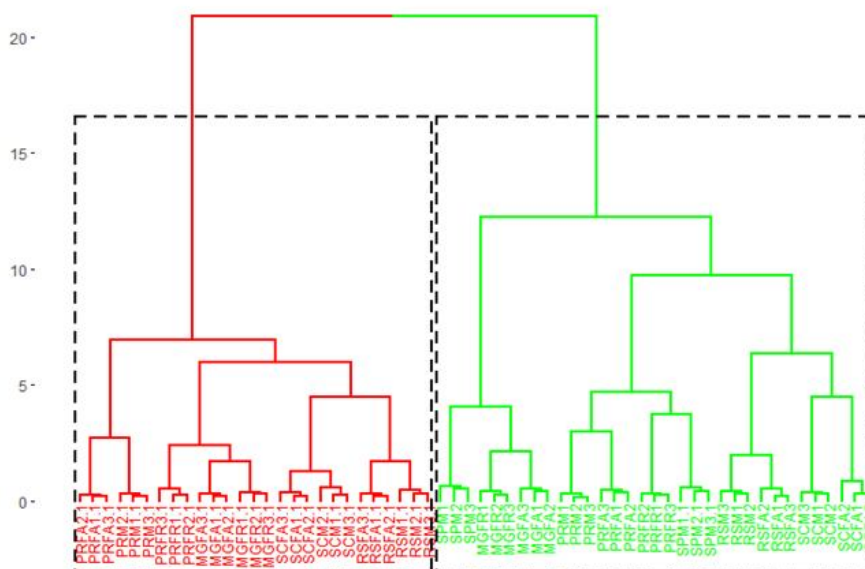
perda de nutrientes por difusão na água (lixiviação) durante o cozimento de alimento vegetal.

**Figura 12** - Análise exploratória dos dados dos teores minerais em amostras de pinhão crua e cozida: A) Gráfico *biplot* resultante da análise de componentes principais e B) Dendrograma usando a distância Euclidiana.

A)



B)



Fonte: Próprio autor.

O dendrograma foi gerado a partir do método de Ward e da distância Euclidiana e indicou a formação de dois grupos distintos correspondendo à composição mineral das amostras de pinhão brasileiras com um índice de similaridade igual a 15 (Figura 12B). As amostras de sementes de pinhão cozidas (PRFA1.1, PRFA2.1, PRFA3.1, PRM1.1, PRM2.1, PRM3.1, PRFR1.1, PRFR2.1, PRFR3.1, MGFA1.1, MGFA2.1, MGFA3.1, MGFR1.1, MGFR2.1, MGFR3.1, SCFA1.1, SCFA2.1, SCFA3.1; SCM1.1, SCM2.1, SCM3.1, RSFA1.1, RSFA2.1, RSFA3.1, RSM1.1, RSM2.1 e RSM3.1) foram agrupadas no lado esquerdo no grupo destacado de vermelho e do lado direito no grupo de amostras cruas (SPM1, SPM2, SPM3, PRFA1, PRFA2, PRFA3, PRM1, PRM2, PRM3, PRFR1, PRFR2, PRFR3, MGFA1, MGFA2, MGFA3, MGFR1, MGFR2, MGFR3, SCFA1, SCFA2, SCFA3, SCM1, SCM2, SCM3, RSFA1, RSFA2, RSFA3, RSM1, RSM2 e RSM3) foi destacado em verde. Essas informações coincidem com os agrupamentos observados na PCA, evidenciando o comportamento diferenciado às amostras.

#### **4.4 Comparação das concentrações da composição química do pinhão com outros alimentos vegetais**

Os resultados das concentrações médias do valor nutricional de pinhões crus e cozidas do presente trabalho foram comparados com outros frutos e sementes oleaginosas contidas na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011) apresentados na Tabela 13.

Os valores dos componentes nutritivos de pinhão (cru e cozido) deste estudo, assemelham-se aos encontrados na literatura por Cordenunsi *et al.* (2004) e na Tabela TACO para a mesma matriz. Entretanto, observa-se diferenças com menores valores quando comparadas as castanhas-do-Brasil, noz e gergelim cruas, com exceção do valor do potássio da noz de  $533 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$  ser próximo ao do pinhão de  $536 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ . Os valores de K, Mg, Mn, P, Zn, cinzas totais, proteínas totais e carboidratos totais no pinhão cozido é superior ao encontrado para pupunha cozida. De acordo com os resultados de composição centesimal, destacam-se os valores elevados para umidade e carboidratos totais para pinhão cru quando comparados castanhas-do-Brasil, noz e gergelim cruas, as quais são consideradas sementes oleaginosas. Assim, os pinhões (cru e cozido) demonstram ser um alimento nutritivo.

Na legislação brasileira não há limite máximo permitido para o chumbo no pinhão. Porém, consta do Regulamento Técnico do MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos (Resolução RDC nº 42/2013) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para o Pb na categoria: castanhas, incluindo nozes, pistachios, avelãs, macadâmia e amêndoas ( $0,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O resultado Pb em todas as amostras de pinhões (crus e cozidos) pela GF AAS ficaram abaixo do limite de quantificação da técnica ( $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esses valores foram inferiores aos níveis publicados para os alimentos vegetais citados acima na Resolução (RDC nº 42/2013).

**Tabela 13** - Comparação dos valores médios das composições minerais e centesimais do pinhão com outras oleaginosas.

Amostras	Composição mineral (mg 100 g <sup>-1</sup> )								Composição centesimal				Valor calórico total (kcal in 100g)
	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	
Pinhão cru <sup>a</sup>	15	0,17	0,5	536	51	0,37	132	0,8	53,5	1,8	3,9	41,0	179
Pinhão cozido <sup>a</sup>	11	0,11	0,3	420	41	0,21	102	0,5	47,2	1,3	3,5	48,0	206
Pinhão cru <sup>b</sup>	13	0,26	0,7	n/d	55	n/d	103	0,8	49,5	1,6	3,6	n/d	n/d
Pinhão cozido <sup>b</sup>	16	0,23	0,7	n/d	52	n/d	93	0,8	50,4	1,4	3,3	n/d	n/d
Pinhão cozido <sup>c</sup>	16	0,18	0,8	727	53	0,41	166	0,8	50,5	1,8	3,0	43,9	174
Pupunha cozida <sup>c</sup>	28	0,28	0,5	303	25	0,13	49	0,3	54,5	0,7	2,5	29,6	219
Castanhas-do-Brasil <sup>c</sup>	146	1,79	2,3	651	365	1,10	853	4,2	3,5	3,4	14,5	15,1	643
Noz crua <sup>c</sup>	105	0,75	2,0	533	153	4,05	396	2,1	6,2	2,1	14,0	18,4	620
Semente de gergelim <sup>c</sup>	825	1,51	5,4	546	361	2,67	741	5,2	3,9	2,9	21,2	21,6	584

Fonte: Próprio autor.

<sup>a</sup> Este estudo.

<sup>b</sup> (Cordenunsi *et al.*, 2004).

<sup>c</sup> (TACO, 2011).

n/d: não disponível.

O resultado para composição mineral foi expresso em base úmida.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sobre o pinhão vai muito além de sua capacidade nutricional, constitui-se em produto com potencialidades agrícolas significativas, dado o fácil e produtivo manejo, no qual se avaliou a composição mineral, a composição centesimal, o valor calórico total e o chumbo em pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) de cinco estados brasileiros para comparar com as amostras cruas e cozidas usando ferramentas quimiométricas através do *software* R.

A análise multivariada foi uma ferramenta eficaz para demonstrar a discriminação das amostras em dois grupos (crua e cozida) em pinhão brasileira. O teste de Shapiro Wilk indicou que os dados não seguiam uma distribuição normal e por conta disto aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal Wallis que demonstrou uma diferença significativa entre as amostras de pinhão. Os *boxplots* para os teores de minerais e composição centesimal gerado pelo *software* R confirmaram o comportamento distinto nas amostras. Além da aplicação das ferramentas estatísticas (análise de componentes principais e análise de agrupamento hierárquico) em *software* R verificou-se um comportamento distinto para os multielementos das amostras de pinhão *in natura* e após o tratamento térmico demonstrando perdas de nutrientes após o processamento térmico. A concentração de chumbo analisado nos pinhões está abaixo do nível máximo permitido para alimentos oleaginosos, de acordo com a Resolução (RDC nº 42/2013) da ANVISA. O resultado deste estudo visa contribuir com atualização dos dados sobre o valor nutricional das amostras de pinhão brasileira para dieta humana.



## REFERÊNCIAS

ACORSI, D. M.; BEZERRA, J. R. M. V.; BARÃO, M. Z.; RIGO, M. Viabilidade do processamento de biscoitos com farinha de pinhão. **AMBIÊNCIA**, v. 5, n. 2, p. 207-212, 2009.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC N° 42, 29 de agosto de 2013. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042\\_29\\_08\\_2013.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html). Acesso em: 15 mai. 2020.

BARBOSA, J. Z.; DOMINGUES, C. R. S.; POGGERE, G. C.; MOTTA, A. C. V.; DOS REIS, A. R.; DE MORAES, M. F.; PRIOR, S. A. 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.

BRANCO, C. S.; RODRIGUES, T. S.; LIMA, É. D.; CALLONI, C.; SCOLA, G.; SALVADOR, M. Chemical constituents and biological activities of Araucaria angustifolia (Bertol.) O. Kuntze: a review. **Journal of Organic & Inorganic Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2016.

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

CLADERA-OLIVERA, F.; NOREÑA, C. P. Z.; PETTERMANN, A. C.; MARCZAK, L. D. F. Influence of cooking in sorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds). **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 11-18, 2012.

CORDENUNSI, B. R.; WENZEL, E. M.; GENOVESE, M. I.; COLLI, C.; GONÇALVES, A. S.; LAJOLO, F. M. 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.

CORRÊA, C. L. O.; PENHA, E. M.; DOS ANJOS, M. R.; PACHECO, S.; FREITAS-SILVA, O.; LUNA, A. S.; GOTTSCHALK, L. M. F. Use of asparaginase for acrylamide mitigation in coffee and its influence on the content of caffeine, chlorogenic acid, and caffeic acid. **Food Chemistry**, v. 338, 2021.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

DA SILVA, C. M.; ZANQUI, A. B.; SOUZA, A. H. P.; GOHARA, A. K.; GOMES, S. T. M.; DA SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO, L.; MATSUSHITA, M. Extraction of oil and bioactive compounds from Araucaria angustifolia (Bertol.) Kuntze using subcritical n-propane and organic solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 14-21, 2016.

DE SOUZA, C. T.; SOARES, S. A. R.; QUEIROZ, A. F. S.; DOS SANTOS, A. M. P.; FERREIRA, S. L. C. Determination and evaluation of the mineral composition of breadfruit (*Artocarpus altilis*) using multivariate analysis technique. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 84-88, 2016.

DOS SANTOS, A. M. P.; LIMA, J. S.; DOS SANTOS, I. F.; SILVA, E. F. R.; DE SANTANA, F. A.; DE ARAUJO, D. G. G. R.; DOS SANTOS, L. O. Mineral and centesimal composition evaluation of conventional and organic cultivars sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) using chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 273, p. 166-171, 2019.

DOS SANTOS, A. M. P.; SILVA, E. F. R.; DOS SANTOS, W. N. L.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, L. O.; SANTOS, B. R. S.; SAUTHIER, M. C. S.; DOS SANTOS, W. P. C. Evaluation of minerals, toxic elements and bioactive compounds in rose petals (*Rosa* spp.) using chemometric tools and artificial neural networks. **Microchemical Journal**, v. 138, p. 98-108, 2018.

DOS SANTOS, I. F.; DOS SANTOS, A. M. P.; BARBOSA, U. A.; LIMA, J. S.; DOS SANTOS, D. C.; MATOS, G. D. Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **Microchemical Journal**, v. 110, p. 439-443, 2013.

GUERRA, M. P.; SILVEIRA, V.; dos REIS, M. S.; SCHNEIDER, L. Exploração, manejo e conservação da araucária (*Araucaria angustifolia*). *In*: SIMÕES, L. L.; LINO, C. F. **Sustentável Mata Atlântica: a exploração de seus recursos florestais**. 2. ed. São Paulo: SENAC, 2000, p. 85- 101.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Disponível em: [http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf). Acesso em: 04 mai. 2020.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 835-855, 2002.

KASSAMBARA, A. ggpubr: "ggplot2" based publication ready plots. R package version 0.4.0. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=ggpubr>. Acesso em: 13 out. 2020.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. factoextra: extract and visualize the results of multivariate data analyses. R package version 1.0.7. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>. Acesso em: 13 out. 2020.

KORKMAZ, S.; GOKSULUK, D.; ZARARSIZ, G. MVN: An R Package for assessing multivariate normality. **The R Journal**, v. 6, n. 2, p. 151-162, 2014.

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

LIMA, A. M. S.; DOS SANTOS, L. O.; DAVID, J. M.; FERREIRA, S. L. C. Mineral content in mustard leaves according to the cooking method. **Food Chemistry**, v. 273, p. 172-177, 2019.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 496 p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Versão 4.0.2. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso em: 13 out. 2020.

RSTUDIO TEAM. RStudio: integrated development for R. RStudio, Inc. Versão 1.3.1073. Disponível em: <http://www.rstudio.com>. Acesso em: 13 out. 2020.

SANTI-GADELHA, T.; GADELHA, C. A. A.; ARAGÃO, K. S.; DE OLIVEIRA, C. C.; MOTA, M. R. L.; GOMES, R. C.; PIRES, A. F.; TOYAMA, M. H.; TOYAMA, D. O.; DE ALENCAR, N. M. N.; CRIDDLE, D. 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, n. 4, p. 1050-1055, 2006.

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

SANTOS, B. R. S.; MINHO, L. A. C.; SILVA, E. F. R.; SAUTHIER, M. C. S.; CALDAS, J. C.; DA SILVA, E. G. P.; SANTANA, D. A.; DOS SANTOS, W. N. L. Chemometric tools applied to evaluation of fruit bioactive compounds extraction. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 1176-1189, 2020a.

SANTOS, B. R. S.; SILVA, E. F. R.; MINHO, L. A. C.; BRANDÃO, G. C.; DOS SANTOS, A. M. P.; DOS SANTOS, W. P. C.; SILVA, M. V. L.; DOS SANTOS, W. N. L. Evaluation of the nutritional composition in effect of processing cassava leaves (*Manihot esculenta*) using multivariate analysis techniques. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104-271, 2020b.

SILVA, E. F. R., SANTOS, B. R. S., BRANDÃO, G. C., SILVA, M. V. L., DA SILVA, E. G. P., DOS SANTOS, W. P. C., DOS SANTOS, W. N. L., DOS SANTOS, A. M. P. Screening of minerals, proximate composition and physico-chemical characteristics in the discrimination of Oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch.) using Kohonen self-organizing maps, PCA and HCA. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 21576-21597, 2020.

SOARES, T. S.; MOTA, J. H. Araucária - o pinheiro brasileiro. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, v. 3, p. 1-8, 2004.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA – UNICAMP, 2011. 161 p. Disponível em:

[http://www.nepa.unicamp.br/taco/contar/taco\\_4\\_edicao\\_ampliada\\_e\\_revisada.pdf?arqui vo=taco\\_4\\_versao\\_ampliada\\_e\\_revisada.pdf](http://www.nepa.unicamp.br/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arqui vo=taco_4_versao_ampliada_e_revisada.pdf). Acesso em: 14 nov. 2020.

VASCONCELOS NETO, M. C.; SILVA, T. B. C.; DE ARAÚJO, V. E.; DE SOUZA, S. V. C. Lead contamination in food consumed and produced in Brazil: Systematic review and meta-analysis. **Food Research International**, v. 126, p. 1-15, 2019.

VASCONCELOS, S. M. M.; LIMA, S. R.; SOARES, P. M.; ASSREUY, A. M. S.; DE SOUSA, F. C. F.; LOBATO, R. F. G.; VASCONCELOS, G. S.; SANTI-GADELHA, T.; BEZERRA, E. H. S.; CAVADA, B. S.; PATROCÍNIO, M. C. A. Central action of *Araucaria angustifolia* seed lectin in mice. **Epilepsy and Behavior**, v. 15, n. 3, p. 291-293, 2009.

VIRGILLITO, S. B. **Estatística aplicada**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edicon, 2006. 590 p.

WICKHAM, H. **ggplot2: Elegant graphics for data analysis**. 2. ed. Berlim: Springer-Verlag, 2016. 260 p.