

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPPG PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO - PPGAN

NARA VANESSA DOS ANJOS BARROS

INFLUÊNCIA DO COZIMENTO NA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL, MINERAIS,
COMPOSTOS BIOATIVOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES DE FEIJÃOCAUPI

Teresina-PI 2014.

NARA VANESSA DOS ANJOS BARROS

INFLUÊNCIA DO COZIMENTO NA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL, MINERAIS, COMPOSTOS BIOATIVOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES DE FEIJÃOCAUPI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição.

Linha de Pesquisa: Qualidade de Alimentos.

Orientadora: Dra. Regilda Saraiva dos Reis Moreira-

Araújo (DN/PPGAN-UFPI).

Colaborador: Dr. Maurisrael de Moura Rocha

(EMBRAPA MEIO-NORTE).

Teresina-PI

2014.

NARA VANESSA DOS ANJOS BARROS

INFLUÊNCIA DO COZIMENTO NA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL, MINERAIS, COMPOSTOS BIOATIVOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES DE FEIJÃOCAUPI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição.

Linha de Pesquisa: Qualidade de Alimentos.

Orientadora: Dra. Regilda Saraiva dos Reis Moreira-

Araújo (DN/PPGAN-UFPI).

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Regilda Saraiva dos Reis Moreira-Araújo (DN/PPGAN/UFPI)

(Orientadora/Presidente)

Prof^a. Maria Beatriz Abreu Glória, PhD. (DA/FAFAR/UFMG)

1^a Examinadora

Dr. Maurisrael de Moura Rocha (EMBRAPA MEIO-NORTE)

Aos meus país, María do Carmo e Francisco Bíanor, dedico mais esta conquista, que lutando contra as adversidades do destino criaram-me, educaram-me e me possibilitaram ter um destino diferente dos seus.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me proporcionar realizar mais um sonho em minha vida, e a quem mais recorri nos momentos de desespero e alegria, muito obrigada por sempre ter me atendido com a PAZ!

À minha orientadora, prof. Regilda Saraiva, pela orientação, pelos valorosos ensinamentos durante toda minha jornada acadêmica desde o período da iniciação científica até o Mestrado, pelo incentivo à pesquisa, confiança, compreensão e apoio incondicional.

À Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição (PPGAN) pela oportunidade de realização do tão sonhado Mestrado acadêmico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudos para a realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo financiamento da pesquisa por meio do Edital Universal, Processo nº 482292/2011-3 e Projeto CASADINHO/PROCAD, nº processo 552239/2011-9.

Ao estatístico Marcos Antônio Mota Araújo, pela amizade, disponibilidade, incentivo e paciência na analise estatística dos dados desta pesquisa.

À Embrapa Meio Norte, ao pesquisador Dr. Kaesel Jackson Damasceno e Silva, e especialmente, ao Dr. Maurisrael de Moura Rocha, pelo fornecimento das cultivares e ensinamentos sobre aspectos relacionados à cultura do feijão-caupi.

Ao pesquisador Dr. Marcelo Antônio Morgano, pesquisador do ITAL, pela realização das análises de minerais nas cultivares deste estudo.

À prof. Maria Beatriz Abreu Glória, PhD pelo seu carinho, generosidade e realização das análises de aminas bioativas nas cultivares de feijão-caupi.

Ao prof. Dr. José Alfredo Gomes Arêas, pela receptividade no Laboratório de Bioquímica e Propriedades Funcionais de Alimentos da Universidade de São Paulo.

Aos demais integrantes do grupo do Laboratório de Bioquímica e Propriedades Funcionais de Alimentos, especialmente a Rosana Aparecida Manólio Soares, pela sua disponibilidade e paciência, em gentilmente nos ajudar nas análises de identificação dos compostos bioativos.

Aos membros da Banca de Qualificação, prof. Dra Roseane Fett e Maria Beatriz Abreu Glória, PhD pelas valorosas observações e correções no projeto inicial.

Aos membros da Banca de Defesa prof. Maria Beatriz Abreu Glória, PhD e Dr. Maurisrael de Moura Rocha por terem aceitado participar de minha defesa e que pacientemente avaliaram cada item de minha pesquisa.

Aos professores do PPGAN/UFPI pela contribuição em minha formação acadêmica, pessoal e profissional.

À minha mãe, Maria do Carmo, que sempre esteve comigo em todos os momentos, pelo amor, carinho e compreensão, pelos infindáveis cafezinhos e lanches madrugais, meu eterno OBRIGADA!

Ao meu pai, Francisco Bianor, que sempre me apoiou e incentivou em todas as etapas da minha vida.

À minha vó, Amélia Barros (*in memorian*), exemplo de vida e a quem sempre tive grande admiração.

A toda minha família, que sempre acompanha todas as minhas conquistas. É muito bom poder contar com vocês!

Ao meu "namorido", José Alisson de Oliveira Brito, por estar sempre ao meu lado me encorajando, aceitando minhas ausências e me ajudando em todos os momentos, demonstrando seu carinho e amor.

À Leanny Almeida, uma grande amiga que Deus me presenteou, obrigada pelos seus conselhos, sempre torcemos uma pela outra, e mesmo distante agora, nossa amizade sempre foi e será verdadeira.

À Ana Lina, uma pessoa muito iluminada, prestativa e alegre que me acolheu e ajudou durante minha estada em São Paulo.

Ao Rodrigo Barbosa, querido amigo que a vida acadêmica me proporcionou, minha grande alegria em meio à rotina diária do Laboratório.

Aos meus queridos, Gleison (meu monitor preferido... rsrs), Paulo, Natasha, Apolyanna, Joyce e Marilene (vulgo #OML forever... rsrs), futuros e brilhantes Nutricionistas, obrigada pelo carinho e companheirismo durante toda a jornada.

Aos demais colegas do Laboratório, mestrandos, alunos de iniciação científica, bolsistas e estagiários, pelo convívio, colaboração e pelos momentos de descontração, em meio às vidrarias e reagentes.

A todos os funcionários e bolsistas do Departamento de Nutrição, sem os quais este trabalho seria impossível de ser realizado, em especial ao Sr. Osvaldo de Santana, D. Maíza da Silva e Sr. Lima, às secretárias, do PPGAN Lainna de Carvalho e do Departamento de Nutrição, Darna Paz e Jéssica.

Aos amigos da Turma de Mestrado em Alimentos e Nutrição/UFPI (2012-2014), pela convivência saudável e produtiva, em especial à Liejy Landim, e as minhas grandes amigas e também mestrandas que me acompanham desde a época da Graduação, Lívia Patrícia, Maiara Leal, Rayssa Porto, Natália Quaresma, e Maria das Graças, pelo carinho, companheirismo e pela amizade que construímos.

E a todos os que eu não mencionei, mas que estiveram presentes e contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, por meio de sentimentos, palavras ou atitudes.

MUITO OBRIGADA!

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças à Deus, não sou o que eu era antes."

(Marthin Luther King)

RESUMO

BARROS, N. V. A. INFLUÊNCIA DO COZIMENTO NA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL, MINERAIS, COMPOSTOS BIOATIVOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES DE FEIJÃO-CAUPI. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI.

O presente estudo visou avaliar a influência do cozimento na composição centesimal, minerais, compostos bioativos e atividade antioxidante de cultivares de feijão-caupi. Foram analisadas quatro cultivares melhoradas geneticamente de feijão-caupi: BRS Milênio, BRS Xiquexique, BRS Tumucumaque e BRS Aracê. As análises foram realizadas em triplicata nas cultivares cruas e após o cozimento a vapor em panela de pressão doméstica. Analisouse a composição química das amostras, que incluiu a composição centesimal, com determinação da umidade, cinzas, lipídeos, proteínas e carboidratos, além das análises do teor de minerais. Determinaram-se os compostos bioativos, como os compostos fenólicos, flavonoides, antocianinas e flavanois totais, e a atividade antioxidante. Foram identificadas e quantificadas as aminas bioativas. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média + desvio-padrão. Realizou-se a Análise de Variância e as médias foram comparadas pelos testes t de Student e Tukey (p<0,05). Em relação à composição centesimal, o conteúdo de umidade ficou na faixa de 9-11% nas cultivares cruas e aumentou nas cozidas (50-60%). O conteúdo de proteínas aumentou de forma significativa (p<0,05) para as cultivares cozidas BRS Milênio (24,03% + 0,40) e BRS Aracê (26,37% ± 0,21), ao passo que o teor de cinzas e carboidratos diminuíram após o cozimento nas quatro cultivares avaliadas. Para o conteúdo de ferro, destacaram-se as cultivares cruas BRS Xiquexique (7,60 mg/100 g \pm 0,2) e BRS Milênio (5,57 mg/100 g \pm 0,1), enquanto que para o zinco, as cultivares cruas BRS Aracê (4,19 mg/100 g + 0,05) e BRS Milênio (3,88 mg/100 g + 0,0). O teor de minerais diminuiu significativamente (p<0,05) nas cultivares após o cozimento, observando-se elevadas quantidades destes nos respectivos caldos de cocção. Para os compostos bioativos, a cultivar BRS Aracê apresentou os maiores conteúdos de compostos fenólicos totais antes (205,10 mg/100 g + 2,89) e após (150,62 mg/100 g + 2,64) o cozimento (p<0,05). Foram identificadas as poliaminas espermina e espermidina nas cultivares, destacando-se a BRS Milênio (crua – 120,5 mg/Kg; cozida – 50,4 mg/Kg) e BRS Tumucumaque (crua – 116,2 mg/Kg; cozida – 47,9 mg/Kg), com perdas significativas (p<0,05) após o cozimento. Não foi detectada a presença de antocianinas e flavonois nas cultivares. Para a atividade antioxidante, observaram-se comportamentos diferenciados para cada cultivar nos dois métodos avaliados. Antes do cozimento, a cultivar BRS Aracê apresentou maior atividade antioxidante pelos dois métodos avaliados DPPH (614,7 μ mol TEAC/100 g \pm 5,43) e ABTS (660,1 μ mol TEAC/100 g \pm 7,98). Após o cozimento, a cultivar de destaque pelo método DPPH foi a BRS Xiquexique (419,8 µmol TEAC/100 g ± 6,80), e pelo método ABTS foi a BRS Milênio (552,1 µmol TEAC/100 g ± 4,78). Foi constatada forte correlação entre a atividade antioxidante e o teor de fenólicos e flavonoides totais. Concluiu-se que após o processamento, as cultivares mantiveram características nutritivas e funcionais relevantes, recomendando-se o consumo do feijãocaupi com o caldo de cocção para retenção de compostos com propriedades antioxidantes.

Palavras-chave: *Vigna unguiculata*; Feijão-caupi; Alimento funcional; Antioxidantes; Processamento.

ABSTRACT

BARROS, N.V.A. INFLUENCE OF BAKING IN THE CENTESIMAL COMPOSITION, MINERALS, BIOACTIVE COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF CULTIVARS COWPEA (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). 2014. 90 f. Thesis (Master) - Master's Programme in Food and Nutrition, Federal University of Piauí, Teresina, Pl.

This study aimed to evaluate the influence of cooking on proximate composition, minerals, bioactive compounds and antioxidant activity in cowpea cultivars. Four genetically improved cowpea cultivars were analyzed, BRS Milênio, BRS Xiquexique BRS Tumucumaque and BRS Aracê. The analyses were performed out in triplicate in raw samples and after steam cooking in domestic pressure cooker. It was analyzed the chemical composition of the samples, including the proximate composition and to determine the moisture, ash, lipids, proteins and carbohydrates, beyond the analysis of mineral content. Were determined bioactive compounds such as phenolic compounds, flavonoids, anthocyanins and total flavanols and the antioxidant activity. Were identified and quantified bioactive amines. All analyzes were performed in triplicate and the results expressed as mean ± standard deviation. Was held to Variance Analysis and the averages were compared by Student t test and Tukey (p<0.05). In respect to composition, moisture content was in the range of 9-11% in the raw samples and increased in the cooked (50-60%). The protein content increased significantly (p<0.05) for baked BRS Milênio (24.03% + 0.40) and BRS Aracê (26.37% + 0.21) cultivars, while the ash and carbohydrates decreased after cooking in the four cultivars evaluated. For the iron content stood out the raw samples BRS Xiquexique (7.60 mg/100 g + 0.2) and BRS Milênio (5.57 mg/100 g + 0.1) cultivars, while for zinc, the raw samples BRS Aracê (4.19 mg/100 g + 0.05) and BRS Milênio (3.88 mg/100 g + 0.0) cultivars. The mineral content decreased significantly after cooking cultivars (p<0.05), observing high amounts of these in their respective cooking broth. For bioactive compounds, BRS Aracê cultivar showed the highest contents of total phenolic compounds before (205.10 µmol TEAC/100 g \pm 2.89) and after (150.62 µmol TEAC/100 g \pm 2.64) cooking (p<0.05). Polyamines spermidine and spermine were identified in cultivars, highlighting the BRS Milênio (raw -120.5 mg/kg; cooked - 50.4 mg/kg) and BRS Tumucumague (raw - 116.2 mg/kg; cooked -47.9 mg/kg), a significant loss (p<0.05) after cooking. Was not detected the presence of total flavonols and anthocyanins in cultivars. For the antioxidant activity observed for each cultivar differentiated behaviors in the two evaluated methods. Before cooking, cultivar BRS Aracê showed higher antioxidant activity by the two evaluated methods DPPH (614.7 µmol TEAC/100 g + 5.43) and ABTS (660.1 µmol TEAC/100 g + 7.98). After cooking, the cultivar highlighted by the DPPH method was BRS Xiquexique (419.8 µmol TEAC/100 g + 6.80), and the ABTS method was the BRS Milênio (552.1 µmol TEAC/100 g ± 4.78). Strong correlation between the antioxidant activity and the phenolic content and total flavonoids was observed. It was concluded that after the processing, these remained significant nutritional and functional features, being recommended consumption of cowpea with the cooking broth for retaining compounds with antioxidant properties.

Keywords: Vigna unquiculata; Cowpea; Functional food; Antioxidants; Processing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura básica dos flavonoides30)
Figura 2 - Estrutura química das poliaminas espermidina e espermina3	1
Figura 3 - Biossíntese das poliaminas32	2
Figura 4 - Estabilização do radical livre DPPH em contato com um antioxidante (R)	е
mudança de coloração35	5
Figura 5 - Estabilização do radical ABTS++ por um antioxidante e sua formação pel	O
perssulfato de potássio3	5
Figura 6 - Cultivar de feijão-caupi BRS Aracê41	
Figura 7 - Cultivar de feijão-caupi BRS Tumucumaque42	
Figura 8 - Cultivar de feijão-caupi BRS Xiquexique42	2
Figura 9 - Cultivar de feijão-caupi BRS Milênio42	<u> </u>
Figura 10 - Conteúdo de poliaminas nas cultivares de feijão-caupi antes e após	o
cozimento64	4
Quadro 1 - Classes de compostos fenólicos em plantas e sua estrutura28	3

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal e valor calórico das cultivares de feijão-caupi
cruas e cozidas. Teresina-Piauí, 201452
Tabela 2 - Conteúdo de minerais segundo as cultivares cruas e cozidas e
respectivos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 201457
Tabela 3 - Compostos fenólicos totais em cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas
e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 201460
Tabela 4 - Conteúdo de flavonoides totais em cultivares de feijão-caupi cruas e
cozidas e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 201462
Tabela 5 - Conteúdo de poliaminas em cultivares de feijão-caupi antes e após o
cozimento e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 201463
Tabela 6 - Atividade antioxidante segundo o método DPPH e ABTS em cultivares de
feijão-caupi cruas e cozidas e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí,
201467
Tabela 7 - Correlação entre os conteúdos de compostos fenólicos totais e atividade
antioxidante (DPPH e ABTS) em relação às cultivares de feijão-caupi cruas e
cozidas e os caldos de cocção. Teresina-Piauí,
201470
Tabela 8 - Correlação entre os conteúdos de flavonoides totais e atividade
antioxidante (DPPH e ABTS) em relação às cultivares de feijão-caupi cruas e
cozidas e os caldos de cocção. Teresina-Piauí, 201470

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCNT Doenças Crônicas Não Transmissíveis

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IITA Instituto Internacional de Agricultura Tropical

USDA Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

ISRA Instituto de Pesquisa Senegalês

INERA Instituto do Ambiente e da Investigação Agrícola

IRAD Centro de Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento

FFC Farinha de Feijão-caupi

ERO Espécies Reativas de Oxigênio

SAM S-adenosil metionina

ATP Adenosina Trifosfato

TLC Cromatografia em Camada Delgada

GC Cromatografia Gasosa

CE Eletroforese Capilar

CLAE Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DPPH 1,1-difenil-2-picrilidrazil

ABTS 2,2' – azinobis (3 – etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfônico)

TEAC Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox

BHT Butil Hidroxitolueno

TROLOX 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico

DN Departamento de Nutrição

CCS Centro de Ciências da Saúde

UFPI Universidade Federal do Piauí

ITAL Instituto de Tecnologia de Alimentos

UFMG Universidade Federal de Minas Gerais

HNO₃ Ácido Nítrico

Ca Cálcio

Cu Cobre

Fe Ferro

Mg Magnésio

Na Sódio

K Potássio

P Fósforo

Zn Zinco

RF Rádio Frequência

HCI Ácido Clorídrico

GAE Equivalentes a Ácido Gálico

NaNO₂ Nitrito de Sódio

AlCl₃ Cloreto de Alumínio

NaOH Hidróxido de Sódio

EQ Equivalentes à Quercetina

TCA Ácido Tricloroacético

DP Desvio-padrão

ANOVA Análise de Variância

USP Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Feijão-Caupi	20
2.2 Melhoramento Genético do Feijão-Caupi	21
2.3 Composição Química do Feijão-Caupi	22
2.3.1 Conteúdo de Minerais no Feijão-caupi	24
2.4 Compostos Bioativos	25
2.4.1 Compostos Fenólicos Totais	27
2.4.2 Flavonoides Totais	29
2.4.3 Aminas Bioativas em Alimentos	31
2.5 Atividade Antioxidante	34
2.6 Influência do Cozimento no Valor nutritivo do Feijão-caupi	36
3. OBJETIVOS	40
3.1 Geral	40
3.2 Específicos	40
4. METODOLOGIA	41
4.1 Local e Período do estudo	41
4.2 Protocolo Experimental	41
4.3 Análises das Amostras	43
4.3.1 Preparo das Amostras	43
4.3.2 Composição Centesimal	43
4.3.3 Teor de Minerais	45
4.3.4 Compostos Bioativos	47
4.3.5 Aminas Bioativas	49
4.3.6 Atividade Antioxidante	50
4.4 Análise Estatística	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Composição Centesimal	52
5.2 Conteúdo de Minerais	56
5.3 Compostos Bioativos	59
5.3.1 Compostos Fenólicos Totais	59

5.3.2 Flavonoides Totais	61
5.3.3 Aminas Bioativas	63
5.3.4 Antocianinas totais e Flavanois	65
5.4 Atividade Antioxidante	66
6. CONCLUSÕES	72
7. REFERÊNCIAS	73
APÊNDICES	85

1. INTRODUÇÃO

O feijão-caupi (*Vigna unguiculata* [L.] Walp.) é uma das mais importantes leguminosas produzidas em regiões tropicais e subtropicais do mundo, principalmente nos países em desenvolvimento da África, América Latina e Ásia, sendo a principal fonte de proteínas, calorias, fibras alimentares, minerais e vitaminas para um grande segmento da população mundial (PHILLIPS et al., 2003; CARVALHO et al., 2012).

Esta leguminosa também é conhecida por feijão-de-corda, feijão fradinho, feijão-macassar, feijão-de-praia ou feijão-miúdo. Devido a sua rusticidade, exibe reconhecida capacidade de adaptação frente a estresses hídrico, térmico e salino, sendo bastante cultivada por pequenos e médios produtores das regiões Nordeste e Norte do Brasil, representando uma das principais fontes de renda e emprego para a região (FREIRE FILHO et al., 2005; FROTA et al., 2008).

Os vegetais são alimentos muito utilizados atualmente, tendo em vista que vários estudos clínicos e epidemiológicos têm associado uma dieta rica em frutas e vegetais com a redução do risco de doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), como as cardiovasculares, neurológicas e várias formas de câncer. Além do seu potencial nutritivo, estes alimentos contêm diferentes fitoquímicos bioativos, como carotenoides, vitaminas e compostos fenólicos, muitos dos quais desempenham importantes funções biológicas, com destaque para aqueles com ação antioxidante (LIMA et al., 2004).

Os antioxidantes são substâncias que podem retardar ou inibir danos oxidativos, evitando o início ou a propagação das reações de oxidação em cadeia e, dessa forma, podem prevenir doenças inibindo os prejuízos causados por radicais livres no organismo (SILVA; ROCHA; CANNIATTI BRAZACA, 2009). Estes radicais são moléculas instáveis e altamente reativas, produzidos naturalmente nos processos metabólicos ou por alguma disfunção biológica, e que são combatidos por antioxidantes produzidos pelo corpo ou absorvidos da dieta, como os compostos fenólicos e flavonoides (BARREIROS; DAVID, 2006).

Dentre as leguminosas, o feijão caracteriza-se por ser um alimento com um bom valor nutritivo, elevado teor de proteínas, fibras alimentares, que apresentam efeito hipoglicêmico e hipocolesterolêmico, carboidratos complexos e compostos

fenólicos com elevada atividade antioxidante (SILVA; ROCHA; CANNIATTI BRAZACA, 2009).

Segundo Huma et al., (2008), a utilização de legumes na alimentação é limitada devido à presença de inibidores enzimáticos, como os inibidores de α-amilase, tripsina e quimiotripsina, baixa qualidade proteica, devido a deficiência no conteúdo de aminoácidos sulfurados, presença de fatores de flatulência, além de fatores antinutricionais, como o ácido fítico e taninos. Os feijões possuem estas características indesejáveis, o que por sua vez, limitam sua aceitação.

Contudo, diversos métodos têm sido utilizados para melhorar a qualidade nutricional do feijão, como o descascamento, a maceração, o cozimento e a germinação. Os efeitos variam dependendo da cultivar e do tratamento. Em geral, todos estes processos reduzem os fatores antinutricionais, além da ocorrência de perdas no conteúdo de proteínas, vitaminas e minerais (RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008).

Os programas de melhoramento genético do feijoeiro visam obter cultivares que apresentem alta produtividade, aliada a resistência às doenças, com produção de grãos apresentando forma, tamanho, cor e brilho aceitáveis no mercado. Além disso, os grãos de feijão devem possuir características culinárias e nutricionais desejáveis, como facilidade de cocção, boa palatabilidade, textura macia do tegumento, capacidade de produzir caldo claro e denso após o cozimento, maior teor de proteínas e minerais (MESQUITA et al., 2007).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), por meio da Embrapa Meio-Norte, vem desenvolvendo o programa de melhoramento genético de feijão-caupi, que tem permitido a introdução, indicação ou lançamento de materiais com melhores características produtivas e comerciais. Entre os anos de 1991 a 2009, cultivares melhoradas geneticamente desta leguminosa foram lançadas no mercado, destacando-se três cultivares com alta produtividade e boa qualidade física dos grãos, tolerância à seca, resistência a vírus e com elevado conteúdo de ferro e zinco nos grãos, sendo elas as cultivares BRS Aracê, BRS Tumucumaque e BRS Xiquexique (FREIRE FILHO et al., 2011).

Em função do exposto, devido à importância do feijão-caupi no hábito alimentar brasileiro, e principalmente, nordestino, e considerando suas características nutritivas e funcionais, particularmente com relação aos compostos antioxidantes, o presente estudo visou avaliar a influência do cozimento na

composição centesimal, minerais, compostos bioativos e atividade antioxidante de cultivares de feijão-caupi.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Feijão-Caupi

O feijão-caupi, também denominado feijão verde, feijão-de-corda ou feijão macassar, é uma dicotiledônea pertencente à ordem *Rosales*, família *Leguminosae*, subfamília *Papilionoideae*, tribo *Phaseoleae*, subtribo *Phaseolinae*, gênero *Vigna*, à espécie *Vigna unguiculata* (L.) Walp. e subespécie *Unguiculata* (LIMA et al., 2003). É uma das mais importantes leguminosas, fonte de proteínas, calorias, fibras, minerais e vitaminas para um grande segmento da população mundial, sendo, portanto, importante para a nutrição humana (PHILLIPS et al., 2003).

É uma planta herbácea, autógama, anual, cuja região de origem mais provável situa-se na parte oeste e central da África (SINGH et al., 2002). Acredita-se que o feijão-caupi foi introduzido na América Latina por volta do século XVI, pelos colonizadores espanhois e portugueses, primeiramente nas colônias espanholas e em seguida no Brasil, provavelmente pelo Estado da Bahia. A partir da Bahia, ele foi levado pelos colonizadores para outras áreas da região Nordeste e para outras regiões do país (FREIRE FILHO et al., 2005).

A cultura do feijão-caupi é de grande importância socioeconômica e uma das principais fontes de alimento para as populações rural e urbana nas regiões tropicais e subtropicais do mundo. Apresenta grande variabilidade genética que a torna versátil, sendo usada para várias finalidades e em diversos sistemas de produção. Além de uma grande plasticidade, ou seja, elevada capacidade de adaptação aos diferentes ecossistemas, apresenta ciclo curto, baixa exigência hídrica, rusticidade para se desenvolver em solos de baixa fertilidade, pois tem uma ótima capacidade de fixar nitrogênio atmosférico por meio da simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*, adaptando-se bem a diferentes condições ambientais (FREIRE FILHO et al., 2005).

Baseado em Freire Filho et al., (2011), os principais países produtores de feijão-caupi são a Nigéria, com uma produção de, aproximadamente, 2,8 milhões de toneladas, Níger com pouco mais de 1 milhão de toneladas e o Brasil com cerca de 505 mil toneladas.

No Brasil, a produção de feijão-caupi concentra-se nas regiões Nordeste e Norte e está se expandindo para a região Centro-Oeste, principalmente para o Estado de Mato Grosso. Em levantamento feito nos anos de 2005 a 2009, a área cultivada, produção e produtividade foram de 1.391.386 hectares, 513.619 toneladas e 369 kg/hectare, respectivamente. A cultura é responsável pela geração de 1.113.109 empregos/ano, movimentando um valor global de negócios estimado em R\$ 684.825.333/ano (FREIRE FILHO et al., 2011).

Ainda considerando o levantamento citado, o estado do Ceará é o maior produtor de feijão-caupi da região Nordeste com produção média de 170.907 toneladas, seguido do estado do Piauí, ocupando a 2ª posição, e o estado do Mato Grosso em 3º, com uma produção média de 56.09 e 40.861 toneladas, respectivamente (FREIRE FILHO et al., 2011).

O feijão-caupi é utilizado para várias finalidades e em diversos sistemas de produção. Este pode ser comercializado como grãos secos (mercado principal), grãos imaturos (feijão fresco ou feijão verde), farinha para acarajé e sementes. O mercado do feijão-caupi gira em torno, principalmente da produção de grãos secos ou imaturos. Bastante apreciado por seu sabor e cozimento mais fácil, é utilizado em vários pratos típicos da região Nordeste, sendo o baião-de-dois o mais popular, prato típico onde o feijão-caupi e o arroz são cozidos juntos (ANDRADE et al., 2010).

2.2 Melhoramento Genético do Feijão-Caupi

Segundo Fang et al., (2007) várias instituições internacionais vêm desenvolvendo estudos com o feijão-caupi, como a Universidade da Califórnia, o Instituto Internacional de Agricultura Tropical (IITA) localizado em Ibadan, Nigéria e o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Department of Agriculture – USDA). Por mais de 20 anos, alguns programas de melhoramento vem sendo conduzidos no Instituto de Pesquisa Agrícola Senegalês (ISRA) no Senegal, Instituto do Ambiente e da Investigação Agrícola (INERA) em Burkina Faso, e no Centro de Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento (IRAD) no Camarões.

No Brasil, a EMBRAPA desenvolve projetos de pesquisa relacionados a essa cultura, onde mantém ativo o Programa de Melhoramento de Feijão-caupi coordenado pela Embrapa Meio-Norte (FREIRE FILHO et al., 2005). Muitas empresas de pesquisas privadas, públicas e universidades vêm trabalhando em sistema de parceria, objetivando melhorar a espécie e disponibilizar cultivares de feijão-caupi mais produtivas, tolerantes e estáveis, visando a sua recomendação para todas as regiões de cultivo do país (FREIRE FILHO et al., 2008).

O aumento do valor nutritivo de culturas amplamente consumidas em todo o mundo surge como estratégia sustentável para atenuar os problemas de deficiências em micronutrientes. A introdução de produtos agrícolas biofortificados, variedades melhoradas geneticamente que apresentem maior conteúdo de minerais e vitaminas, complementa os sistemas de intervenção nutricional existentes, proporciona maior sustentabilidade e baixo custo para produtores e consumidores (RIOS et al., 2009).

No início, o melhoramento foi voltado, principalmente, para o aumento do rendimento de grãos, posteriormente, resistência às doenças, principalmente viroses e, atualmente, grande ênfase está sendo dada à qualidade de grãos e à arquitetura da planta, a fim de atender às demandas do mercado consumidor, além de se obter linhagens de alto valor agronômico (CARBONELL; CARVALHO; PEREIRA, 2003; FREIRE FILHO et al., 2005).

Conforme Matos Filho et al., (2009), a tendência do melhoramento genético moderno, além do desenvolvimento de cultivares que associem a produtividade com parâmetros de qualidade, é o incremento do uso de alta tecnologia na cultura, com a mecanização de todas as etapas de cultivo. Dessa forma, é imprescindível o melhoramento das características relacionadas à arquitetura da planta, com vistas à obtenção de plantas eretas que possibilitem a colheita mecanizada.

A produção de novas cultivares de feijão-caupi por meio do melhoramento genético tem produzido uma ampla variação na sua composição química e propriedades nutricionais. Em função disso, para a sua efetiva utilização são necessários mais estudos sobre os aspectos bioquímicos das novas cultivares desenvolvidas, pois assim, obtém-se dados sobre o comportamento dos grãos quanto à variação do teor protéico, fração lipídica, digestibilidade e outros parâmetros bioquímicos (CASTÉLLON et al., 2003; GIAMI, 2005).

2.3 Composição Química do Feijão-caupi

Os feijões na dieta humana são uma importante fonte de energia, proteínas, vitaminas, minerais e fibras, especialmente para a população que vive nos países em desenvolvimento (RAMIRÉZ-CÁRDENAS et al., 2010).

O feijão-caupi é uma excelente fonte de proteínas (23-25%, em média) e apresenta todos os aminoácidos essenciais, carboidratos (62%, em média)

vitaminas e minerais, além de possuir grande quantidade de fibras dietéticas, baixa quantidade de gordura (2%, em média) e não contém colesterol. É rico em lisina e outros aminoácidos essenciais, porém, pobre nos aminoácidos sulfurados, metionina e cisteína. Constitui-se, ainda, numa excelente fonte das vitaminas tiamina e niacina e contém razoáveis quantidades de outras vitaminas hidrossolúveis, como riboflavina, piridoxina e folacina (FREIRE FILHO et al., 2005; FROTA; SOARES; ARÊAS, 2008).

Alguns trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de determinar a composição química de grãos secos e verdes de feijão-caupi, principalmente no que se refere aos teores de proteínas, carboidratos, fibras, vitaminas e minerais (CARVALHO, 2008; CARVALHO et al., 2012; CASTELLÓN et al., 2003; GIAMI, 2005; LIMA et al., 2003; MAIA et al., 2000; PARRY; KATO; PINHEIRO, 2013; SALGADO et al., 2005; SOUZA e SILVA et al., 2002). Em relação aos minerais, os conteúdos de ferro e zinco tem sido a ênfase dos programas de biofortificação. Os resultados destes estudos sugerem que diferentes cultivares obtidas por melhoramento genético podem apresentar diferenças quantitativas e qualitativas na composição bioquímica.

Em um estudo sobre a composição química do feijão-caupi, cultivar BRS Milênio obtida por melhoramento genético, Frota; Soares e Arêas, (2008) verificaram teores de proteína, cinzas, ferro, zinco e fibras solúveis e insolúveis de, respectivamente, 24,5%, 2,6%, 6,8 mg/100 g, 4,1 mg/100 g, 2,7 g/100 g e 16,6 g/100 g.

Pinheiro (2013) avaliou a composição química de genótipos de feijão-caupi crus e cozidos, observando-se variações significativas (p<0,05) no conteúdo de proteínas (25,59% - 31,41%), ao passo que não houve diferença estatística significativa nos teores de cinzas (3,56% - 3,79%) e lipídeos (1,65% - 2,54%) entre os genótipos na forma crua.

Dessa maneira, o feijão-caupi é um alimento rico em fibras alimentares que consistem principalmente das frações solúvel e insolúvel, possuindo efeitos benéficos à saúde, incluindo o efeito laxativo, diminuição do colesterol e glicose sanguíneos e aumento da perda fecal de ácidos biliares (CAMPOS-VEGA et al., 2009).

Outros estudos têm investigado a composição de ácidos graxos, a qualidade das proteínas, bem como os efeitos dos fatores antinutricionais na digestibilidade

das proteínas no feijão-caupi, como os inibidores de tripsina, ácido fítico, lectinas e taninos (CARVALHO et al., 2012; CASTELLÓN et al., 2003; EL-JASSER, 2011; GIAMI, 2005; THANGADURAI, 2005). Esses estudos sugerem que a digestibilidade das proteínas de feijões varia de 40 a 70% com valores mais baixos nas sementes cruas, com o aumento significativo após o tratamento térmico devido à eliminação e/ou inativação dos fatores antinutricionais.

O feijão-caupi tem sido utilizado com alguns cereais para promover uma alimentação balanceada e uma dieta rica em proteínas, tendo em vista que os elevados teores proteicos, principalmente a lisina presente nos grãos de feijão-caupi, pode se associar à metionina contribuindo para um incremento no alto valor energético dos cereais (SINGH et al., 2003).

O feijão-caupi integral, na forma de farinha, pode ser introduzido na dieta de populações de diferentes grupos etários, enriquecendo diversos tipos de produtos alimentícios, como massas, pães, biscoitos, além de sua possível utilização em alimentos já disponíveis no mercado, para elevar a qualidade da alimentação e nutrição da população. Dessa forma, a farinha de feijão-caupi (FFC) tem sido usada na fortificação de alimentos, como na elaboração de produtos da panificação (FROTA et al., 2010; MOREIRA-ARAÚJO et al., 2009; SIMPLÍCIO, 2013).

2.3.1 Conteúdo de Minerais no Feijão-caupi

A composição mineral dos alimentos de origem vegetal é influenciada e controlada por fatores intrínsecos e extrínsecos como a fertilidade do solo, características genéticas da planta e do ambiente de cultivo. Além disso, as condições do processamento empregado, como a quantidade de água, o tempo de contato desta com feijão e a temperatura da água de embebição, são fatores que podem favorecer a migração dos minerais para o meio (OLIVEIRA et al., 2008; RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA 2008).

O feijão-caupi pode melhorar a adequação na dieta dos minerais ferro e zinco (FROTA; SOARES; ARÊAS, 2008). Diante disso, torna-se importante o conhecimento da composição química dos alimentos, no tocante ao teor de minerais, tendo em vista que as deficiências de ferro e zinco são consideradas problemas de saúde pública atualmente e que acometem uma grande parcela da

população mundial, principalmente, mulheres em idade reprodutiva, gestantes e crianças.

Estes micronutrientes são importantes para o organismo, pois o ferro é essencial nos processos de formação da molécula de hemoglobina, e sua deficiência pode causar anemia, comprometimento no desenvolvimento cognitivo, comportamental e na coordenação motora (VELLOZO; FISBERG, 2010); e o zinco é essencial nos processos de maturação sexual, na fertilidade e reprodução, além de participar da função imune e possui um papel antioxidante na defesa do organismo contra os radicais livres (BOEN et al., 2007).

Dentre as leguminosas estudadas por Iqbal et al., (2006), o feijão-caupi apresentou as maiores concentrações de potássio (1280 mg/100 g), fósforo (303 mg/100 g), cálcio (176 mg/100 g), manganês (1,7 mg/100 g), magnésio (4,8 mg/100 g), ferro (2,6 mg/100 g) e zinco (5,1 mg/100 g).

Devido ao seu elevado valor nutritivo, principalmente com relação ao conteúdo de minerais, o feijão-caupi pode ser utilizado no enriquecimento de produtos tradicionais existentes no mercado ou em novas formulações. Assim, em pesquisa de Frota et al., (2010), a adição de 30% da FFC na elaboração de biscoitos aumentou em 2,4 vezes as quantidades de ferro e magnésio, e em quase três vezes a de zinco, mostrando a viabilidade da utilização do feijão-caupi no incremento do valor nutritivo.

No estudo de Simplício (2013), que objetivou elaborar pães integrais de duas cultivares de feijão-caupi (BRS Tumucumaque e BRS Aracê), os produtos elaborados com 25% das respectivas farinhas apresentaram boa aceitação, com destaque para a formulação com 25% de FFC da cultivar BRS Aracê. A adição da FFC às formulações aumentou o valor nutritivo dos pães enriquecidos, destacandose os teores de cinzas, proteínas e lipídeos. Além disso, os pães elaborados possuíram elevados teores de minerais, destacando-se o ferro, zinco, magnésio e fósforo, e foram classificados como fonte de fibras alimentares.

2.4 Compostos Bioativos

Muitos estudos epidemiológicos mostram correlação negativa entre a ingestão de frutas e vegetais e a incidência de várias DCNT, incluindo o câncer e aterosclerose. As frutas e vegetais são alimentos conhecidos por conterem

componentes com ações de promoção e proteção da saúde (como as vitaminas, minerais essenciais, antioxidantes e fibras) e a maioria delas foram avaliadas em estudos de intervenção (BRANDT et al., 2004).

Uma ampla variedade de espécies reativas de oxigênio (ERO) é produzida no curso normal do metabolismo biológico e eles têm várias funções fisiológicas importantes, como a produção de energia, fagocitose, regulação do crescimento celular, sinalização intercelular e síntese de substâncias biológicas importantes (BARREIROS; DAVID, 2006). Entretanto, o seu acúmulo nas células pode potencializar os danos às moléculas de lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Este processo pode eventualmente ser responsável pelo desenvolvimento de doenças crônicas, incluindo o câncer, doenças cardiovasculares e neurodegenerativas, como o Alzheimer e Parkinson (CHAIEB et al., 2011).

Os antioxidantes são moléculas naturais, que previnem a formação descontrolada de radicais livres e ERO ou que inibem a sua reação com as estruturas biológicas, interrompendo a reação em cadeia e formando radicais com baixa reatividade para propagar esta reação, sendo neutralizados por ação de outro radical, formando produtos estáveis ou que podem ser reciclados por outro antioxidante (VALKO et al., 2004).

Baseado no seu mecanismo de ação, os antioxidantes podem ser classificados em primários e secundários. Os primários atuam interrompendo a cadeia da reação através da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis e/ou reagindo com os radicais livres, formando o complexo lipídio-antioxidante que pode reagir com outro radical livre. Os antioxidantes secundários atuam retardando a etapa de iniciação da autoxidação, por diferentes mecanismos que incluem complexação de metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete (ANGELO; JORGE, 2007).

Os compostos fenólicos são incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autoxidação. Os antioxidantes fenólicos interagem, preferencialmente, com o radical peroxil por este ser mais prevalente na etapa da autoxidação e por possuir menor energia do que outros radicais, fato que favorece a abstração do seu hidrogênio (MOREIRA; MANCINI-FILHO, 2004).

Diversos são os fatores que podem interferir no conteúdo de compostos bioativos em legumes, como fatores genéticos, diferenças nas condições agronômicas e ambientais como a sazonalidade, temperatura, disponibilidade hídrica, radiação ultravioleta, adição de nutrientes, poluição atmosférica, danos mecânicos e ataque de patógenos. Outros fatores secundários podem interferir no poder de extração destes compostos da matriz alimentar, como o tipo de solvente utilizado, grau de polimerização, tempo e temperatura de extração além da interação destes com outros constituintes do alimento (GOBBO-NETO; LOPES, 2007; MARATHE et al., 2011).

Vários pesquisadores têm demonstrado os efeitos protetores das leguminosas, nomeadamente o feijão, no aparecimento de vários tipos de câncer ao nível do trato gastrointestinal, carcinoma mamário, câncer da próstata, entre outros. Estas propriedades anticancerígenas têm sido atribuídas, em parte, devido ao feijão ser um alimento vegetal rico em fibras, fitonutrientes e pobre em gordura total e saturada (THOMPSON et al., 2008).

O feijão contém uma grande diversidade de compostos bioativos como os flavonoides, antocianinas, proantocianidinas e isoflavonas, bem como alguns ácidos fenólicos (CHOUNG et al., 2003). Embora os mecanismos de ação de cada um dos componentes do feijão não estejam completamente elucidados, é provável que as ações sinérgicas dos seus compostos bioativos façam do feijão um alimento com propriedades funcionais (RAMÍREZ-CÁRDENAS; ROSA; COSTA, 2008).

2.4.1 Compostos Fenólicos Totais

Os compostos fenólicos são um grupo muito diversificado de fitoquímicos derivados de fenilalanina e tirosina, originados do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução, formam-se em condições de estresse como infecções, ferimentos, exposição à radiação ultravioleta, dentre outros. Em alimentos, são responsáveis pela cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa (ANGELO; JORGE, 2007; NACZK; SHAHID, 2004).

Os fenólicos englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas (SOARES, 2002). Com relação à estrutura química, os fenólicos são definidos como substâncias que possuem anel aromático

com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. A diversidade estrutural destes compostos deve-se à grande variedade de combinações que acontece na natureza. Existem cerca de cinco mil fenóis, dentre eles, destacam-se os flavonoides, ácidos fenólicos, fenólicos simples, cumarinas, taninos condensados, ligninas e tocoferóis (ANGELO; JORGE, 2007).

A Tabela a seguir categoriza as principais classes de compostos fenólicos, segundo sua estrutura básica.

Quadro 1 - Classes de compostos fenólicos em plantas e sua estrutura.

Classe	Estrutura
Fenólicos simples, benzoquinonas	C ₆
Ácidos hidroxibenzóicos	$C_6 - C_1$
Acetofenol, ácidos fenilacéticos	$C_6 - C_2$
Ácidos hidroxicinâmicos, fenilpropanóides	C ₆ -C ₃
Nafitoquinonas	C ₆ -C ₄
Xantonas	$C_6 - C_1 - C_6$
Estilbenos, antoquinonas	$C_6 - C_2 - C_6$
Flavonóides, isoflavonóides	$C_6 - C_3 - C_6$
Lignanas, neolignanas	$(C_6 - C_3)_2$
Biflavonóides	$(C_6 - C_3 - C_6)_2$
Ligninas	$(C_6 - C_3)_n$
Taninos condensados	$(C_6-C_3-C_6)_n$

Fonte: Angelo e Jorge (2007).

Em feijões, os compostos fenólicos estão presentes predominantemente no tegumento dos grãos, apresentando atividade antimutagênica e antioxidante, com redução dos agentes pró-oxidantes, quelação de íons metálicos e diminuição da ação dos radicais livres, como o oxigênio singleto, e assim, prevenindo os danos oxidativos às biomoléculas, como o DNA, lipídeos e proteínas (BOATENG et al., 2008; MARATHE et al., 2011).

Alguns fatores ambientais, como o local de crescimento, e fatores genéticos (cultivares) influenciam no nível de compostos bioativos nas leguminosas (ROCHA-GUZMÁN et al., 2007). As diferenças observadas nos conteúdos de compostos fenólicos entre espécies de feijões se devem a vários fatores entre eles, o genótipo (variedade ou cultivar) da planta, práticas agronômicas, maturidade na colheita, pós-

colheita, armazenamento e às condições climáticas, de cultivo e de armazenamento (LUTHRIA; PASTOR-CORRALES, 2005).

Em relação ao teor de compostos fenólicos em feijão-caupi Cai; Hettiarachchy e Jalaluddin (2003) observaram diferentes teores em 17 variedades desta leguminosa, variando de 34,6 a 376,6 mg/100 g de farinha. Dentre os ácidos fenólicos, o maior componente identificado foi o ácido protocatequóico, seguidos dos ácidos p-hidroxibenzóico, caféico, p-cumárico, ferúlico e ácido cinâmico.

No estudo de Pinheiro (2013), foram analisados genótipos de feijão-caupi crus e cozidos e, para o feijão cru, observou-se uma diferença estatisticamente significativa entre os três genótipos, sendo que a cultivar Pingo de Ouro 1-2 apresentou uma maior concentração destes compostos (437 mg/100 g), seguida das linhagens MNC03-737F-5-9 (76 mg/100 g) e MNC03-737F-5-4 (66 mg/100 g). Após o cozimento, em todos os genótipos, foi observada uma diminuição no teor de compostos fenólicos, com destaque para a cultivar Pingo de Ouro 1-2 (366 mg/100 g), seguida das linhagens MNC03-737F-5-9 (59,50 mg/100 g) e MNC03-737F-5-4 (48,66 mg/100 g).

Vários métodos espectrofotométricos para quantificação de compostos fenólicos em alimentos têm sido desenvolvidos. Contudo, ainda não foi adotado um método padrão de extração para todos os compostos fenólicos ou para classes específicas devido à sua complexidade presente nos alimentos. O método de *Folin-Denis* é o mais utilizado para a determinação de fenólicos totais em vegetais, descrito por Swain e Hills (1959), baseia-se na redução do ácido fosfomolíbdico-fosfotúngstico pelas hidroxilas fenólicas, produzindo um complexo de coloração azul que absorve entre 620 e 740 nm com um comprimento de onda máximo em 725 nm (ANGELO; JORGE, 2007). O reagente *Folin-Ciocalteu* muitas vezes é utilizado como substituto do reagente *Folin-Denis* por ter maior estabilidade na reação além de ser mais sensível à presença de fenóis (NACZK; SHAHIDI, 2004).

2.4.2 Flavonoides totais

Os flavonoides representam um dos grupos mais importantes e diversificados entre os produtos de origem vegetal e são amplamente distribuídos no reino vegetal (MACHADO et al., 2005). Mais de 8000 diferentes flavonoides foram descritos (GU et al., 2003). A estrutura básica dos flavonoides consiste de 15

carbonos distribuídos em dois anéis aromáticos, A e B interligados via carbono heterocíclico do pirano, conforme visualizado na Figura 1 (MARTINEZ-FLÓREZ et al., 2002; VOLP et al., 2008).

A atividade biológica dos flavonoides e de seus metabólitos depende da sua estrutura química e dos vários substituintes da molécula, uma vez que a estrutura básica pode sofrer uma série de modificações, tais como, glicosilação, esterificação, amidação, hidroxilação, entre outras alterações que irão modular a polaridade, toxicidade e direcionamento intracelular destes compostos (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA, 2008). Segundo Cheynier (2005), conforme o estado de oxidação da cadeia heterocíclica do pirano, têm-se diferentes classes de flavonoides: flavonois, flavonas, flavanonas, categuinas, antocianinas, isoflavonas, diidroflavonois e chalconas.

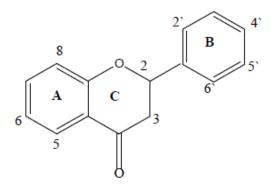


Figura 1 – Estrutura básica dos flavonoides.

Fonte: DORNAS et al., (2007).

Para Huber e Rodriguez-Amaya (2008), os mecanismos precisos pelos quais os flavonoides exercem seus efeitos benéficos à saúde permanecem incertos. No entanto, recentes estudos especulam que a explicação dos efeitos celulares provém de sua clássica atividade antioxidante. Outros modos de ação também têm sido atribuídos aos flavonoides, como inibição da proliferação celular, atividade estrogênica, anti-inflamatória, antifibrótica, anticoagulante, antibacteriana, antiaterogênica e anti-hipertensiva. Acredita-se que os flavonoides, quando ingeridos de forma regular por meio da alimentação diária, podem auxiliar na prevenção de várias doenças, como cânceres, doenças cardiovasculares e inflamatórias (YANG; LIN; KUO, 2008).

O perfil de ingestão dos flavonoides provenientes de alimentos vegetais varia entre as populações, por causa dos hábitos alimentares, além das de

diferenças existentes entre as espécies vegetais em função de fatores intrínsecos, como um sistema de enzimas controladas geneticamente que regulam a síntese e distribuição nas plantas, e fatores extrínsecos como estação do ano, incidência de radiação ultravioleta, clima, composição do solo, preparo e processamento do alimento (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA, 2008; YANG; LIN; KUO, 2008).

2.4.3 Aminas Bioativas em Alimentos

As aminas bioativas são bases orgânicas de baixo peso molecular que participam dos processos metabólicos normais nos tecidos vivos, desempenhando diversas atividades biológicas. Elas podem ser classificadas segundo três critérios: número de grupamentos amina; estrutura química e via biossintética. Esta última é a mais importante e classifica estas substâncias como poliaminas e aminas biogênicas (LIMA; GLÓRIA, 1999).

As poliaminas mais importantes, espermidina e espermina (Figura 2), ocorrem normalmente em células animais, vegetais e microbianas participando de importantes funções metabólicas e fisiológicas, como no crescimento e diferenciação celular. Nas células, as poliaminas podem estar na forma livre ou conjugada, estando ligadas covalentemente a compostos fenólicos vegetais ou aos fosfolipídeos da membrana, sendo liberadas por meio de hidrólise com um ácido forte (KALAC; KRAUSOVÁ, 2005).

$$H_2N$$
Espermina

 H_2N
 NH_2

Figura 2 – Estrutura química das poliaminas espermidina e espermina.

Fonte: Lima e Glória (1999).

Além disso, as poliaminas são essenciais para muitas funções celulares, tais como síntese de proteínas, DNA e RNA, atuam na estabilização das membranas e

do DNA, promovem a renovação e funcionalidade do trato digestivo e maturação da mucosa intestinal (BARDOCZ, 1995; MOINARD et al., 2005), bem como possuem propriedades antioxidantes (GABORIAU et al., 2005).

Sendo assim, para Onal (2007), as poliaminas são micro-componentes dos alimentos importantes durante os períodos de crescimento intensivo de tecidos (maturação do intestino infantil, recuperação no pós-operatório), embora em alguns casos patológicos, como no surgimento de tumores, a ingestão de poliaminas deve ser minimizada.

O *pool* de poliaminas no corpo humano é mantido por três fontes principais: 1) endógena, por meio da síntese *in situ* intracelular à medida que são requeridas; 2) produção por bactérias intestinais; e 3) a partir da ingestão dietética, especialmente de alimentos ricos nestes compostos tais como queijos, frutas, carnes, alguns vegetais e leite humano (LARQUÉ et al., 2007).

Em células humanas saudáveis, os níveis de poliaminas são intrinsecamente controlados por enzimas biossintéticas e catabólicas. Conforme a Figura 3, as poliaminas são formadas por meio de reações de descarboxilação da ornitina e arginina pelas enzimas ornitina descarboxilase e arginina descarboxilase, respectivamente. A putrescina é uma diamina e representa o intermediário das reações de produção das poliaminas (KALAC; KRAUSOVÁ, 2005).

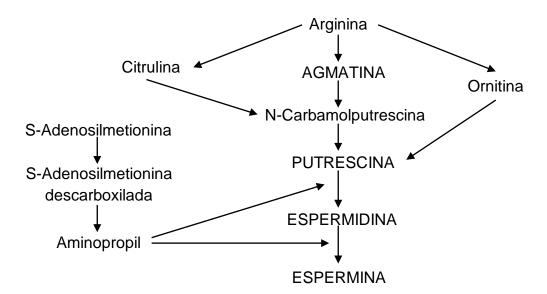


Figura 3 – Biossíntese das poliaminas.

Fonte: Lima e Glória (1999), (traduzida).

A partir da putrescina, e por ação das enzimas espermidina e espermina sintetase, é formada a espermidina, e desta a espermina, respectivamente. A síntese destas poliaminas é condicionada pela biodisponibilidade do aminoácido essencial metionina, que é precursor da S-adenosil metionina (SAM) formada pela condensação deste com a molécula de adenosina trifosfato (ATP). Recentemente, a agmatina é classificada como poliamina, sintetizada a partir da descarboxilação da arginina pela enzima arginina descarboxilase, e esta pode ser hidrolisada por ação da agmatinase e formar a putrescina, com papel importante na síntese de poliaminas (MOINARD et al., 2005). Todos estes mecanismos estão demonstrados na Figura 3.

Larqué et al., (2007) afirmam que as poliaminas são rápida e completamente absorvidas no duodeno e porções iniciais do jejuno. Os mecanismos de absorção incluem moléculas transportadoras localizadas na membrana das células intestinais ou absorção paracelular, e uma vez dentro dos enterócitos, os compostos sofrem metabolização intensa antes de atingir a circulação sistêmica.

Vários estudos têm demonstrado a importância das poliaminas presentes na dieta (BARDÓCZ, 1995; ELIASSEN et al., 2002; LARQUÉ et al., 2007; LIMA; GLÓRIA, 1999; LIMA et al., 2006). Contudo, Kalac e Krausová (2005) afirmam que os dados na literatura sobre a formação e conteúdo de poliaminas em alimentos são relativamente escassos e difusos. Larqué et al., (2007) enfatizam que o conteúdo e o tipo de poliaminas nos alimentos é bastante variável, sendo encontradas em uma variedade de alimentos de origem vegetal, tais como frutas e vegetais, e nos alimentos de origem animal como laticínios, ovos, carnes e pescados.

As diferenças verificadas no perfil e níveis de aminas bioativas nos alimentos podem ser devido a vários fatores tais como as cultivares, condições de cultivo como época da colheita, modo de cultivo (se orgânico ou convencional), estresse hídrico, maturidade dos grãos, tempo de estocagem e tipo de processamento aplicado (BANDEIRA; EVANGELISTA; GLÓRIA, 2012; LIMA et al., 2006).

Com relação aos métodos de análise, a quantificação das aminas bioativas baseia-se principalmente em métodos cromatográficos: cromatografia em camada delgada (TLC), cromatografia gasosa (GC), eletroforese capilar (CE) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), este último é o mais utilizado. A grande maioria dos testes utiliza detectores de fluorescência devido a sua elevada sensibilidade, com pré-coluna ou técnicas de derivatização pós-coluna (ONAL, 2007).

Dessa maneira, devido à sua importância fisiológica, mais estudos que avaliem o perfil de poliaminas em alimentos e bebidas são necessários para avaliar sua ingestão pela população. Até o presente momento, não existem estudos que avaliem o teor destas substâncias no feijão-caupi.

2.5 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante de alimentos vegetais é devida a ação sinérgica de uma ampla variedade de antioxidantes tais como as vitaminas C e E, os polifenois, principalmente aos ácidos fenólicos e flavonoides, carotenoides, terpenoides, compostos oriundos da reação de *Maillard* e minerais traços (CHAIEB et al., 2011) e das aminas bioativas, particularmente as poliaminas (GABORIAU et al., 2005).

A atividade antioxidante e o teor de compostos bioativos nos alimentos vegetais, principalmente os compostos fenólicos, tem sido extensivamente referida por vários pesquisadores (XU; CHANG, 2012). Contudo, a atividade antioxidante e o conteúdo de compostos bioativos em frutas e vegetais são influenciados por diversos fatores, que incluem região geográfica, clima e condições de armazenamento e processamento do alimento (DENG et al., 2013).

Para avaliar o potencial e a efetividade da capacidade antioxidante dos alimentos, na literatura científica tem sido descrito diferentes métodos para a mensuração da capacidade antioxidante (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006).

Um dos ensaios mais utilizados atualmente para avaliar a atividade antioxidante utiliza o radical DPPH• (1,1-difenil-2-picrilidrazil) e consiste na redução deste radical estável pela ação dos antioxidantes presentes na amostra (Figura 4). O DPPH é um radical livre estável, na presença de um antioxidante doador de hidrogênio pode ser reduzido em meio alcoólico, dando origem a picrilhidrazina. Esta alteração pode ser observada por meio de espectrofotometria, havendo uma diminuição da absorbância a 517 nm e alteração da coloração original, violeta escura, para a cor amarela clara. Quanto maior for esta alteração da coloração mais DPPH reduzido e, portanto, maior atividade antioxidante da substância testada (DUDONNÉ et al., 2009; KOLEVA et al., 2002).

cor: violeta-escura cor: violeta-clara

Figura 4 – Estabilização do radical livre DPPH em contato com um antioxidante (R) e mudança de coloração.

Fonte: RUFINO et al. (2007a).

Outro método constantemente utilizado é o do ABTS 2,2' – azinobis (3 – etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfônico), que se baseia na mensuração da habilidade dos compostos presentes na amostra de sequestrar o radical ABTS, expresso como a capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC), que representa o padrão antioxidante (FIGURA 5). Assim como no método do DPPH, pode ser verificada a perda de coloração e consequente decréscimo da absorbância a 734 nm (JENG et al., 2010).

O radical ABTS++ necessita ser gerado antes por reações químicas (como o perssulfato de potássio) ou enzimáticas, e, é solúvel tanto em água como em solventes orgânicos, permitindo a análise tanto de amostras hidrofílicas como lipofílicas. Por meio da adição do perssulfato de potássio, ocorre a formação do radical ABTS, que apresenta cor esverdeada. Na medida em que o antioxidante é misturado com esse radical, ocorre a redução do ABTS++ a ABTS, provocando a perda da coloração do meio reacional. Uma das vantagens do método é sua relativa simplicidade, o que permite sua aplicação em análises rotineiras de laboratórios. Além disso, oferece vários máximos de absorção e uma boa solubilidade (KUSKOSKI et al., 2005; ROGINSKI; LISSI, 2005).

cor: verde-escura cor: verde-clara

Figura 5 – Estabilização do radical ABTS+ por um antioxidante e sua formação pelo perssulfato de potássio.

Fonte: RUFINO et al. (2007b).

Diversos são os métodos de análise da atividade antioxidante, com fundamentos, mecanismos de ação, maneiras de expressar resultados e aplicações muito diferentes. Por isso, torna-se difícil escolher os métodos mais apropriados. A comparação de dados a partir de diferentes estudos também é difícil, e é preferível analisar uma bateria de ensaios com medida de diferentes aspectos químicos dos antioxidantes e compará-los com antioxidantes sintéticos consagrados, como o butil hidroxitolueno (BHT) ou o Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico). Dessa forma, recomenda-se a escolha dos métodos mais comumente aceitos, validados e padronizados, com informações respaldadas na literatura (OLIVEIRA; VALENTIM; GOULART, 2009).

Em pesquisa desenvolvida por Marathe et al., (2011), com o objetivo de avaliar atividade antioxidante de diferentes variedades de legumes consumidos na Índia, incluindo o feijão-caupi, observou-se alta correlação da atividade antioxidante com o teor de compostos fenólicos, nos métodos estudados (DPPH e ABTS).

Pinheiro (2013), ao avaliar o efeito do cozimento na atividade antioxidante de três genótipos de feijão-caupi pelo método DPPH, observou-se que a cultivar Pingo de Ouro 1-2 foi a que apresentou o menor EC50 (7,83 mg/L), ou seja, o melhor desempenho ao reduzir em 50% o radical DPPH, demonstrando que esta possui um maior poder em combater radicais livres. Na análise do feijão cozido, observou-se comportamento semelhante, com a cultivar Pingo de Ouro 1-2 apresentando a menor concentração de EC50, de 25,83 mg/L, dentre os demais genótipos. Nesse estudo, pelo método ABTS, a cultivar Pingo de Ouro 1-2 apresentou valores de 61,88 μmol TEAC/g para o feijão cru e 50,52 μmol TEAC/g para o feijão cozido, com redução estatisticamente significativa após o cozimento.

2.6 Influência do Cozimento no Valor nutritivo do Feijão-caupi

Segundo Xu e Chang (2009) e Sreerama et al., (2012) o uso do feijão-caupi na alimentação ou de sua farinha na composição de alimentos funcionais é limitado devido à presença de certos fitoquímicos com efeitos antinutricionais que limitam o valor nutritivo desta leguminosa. Assim, diversos métodos de processamento têm sido propostos para melhorar o sabor e palatabilidade dos vegetais e também para

eliminar e/ou diminuir estes componentes indesejáveis e aumentar a sua qualidade nutricional.

Dentre os métodos mais comumente utilizados para o processamento dos feijões destacam-se o descascamento, maceração, cozimento, germinação e fermentação (EGOUNLETY; AWORH, 2003; RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008). O cozimento leva a uma série de mudanças nas características físicas e na composição química dos alimentos vegetais. Antes do consumo, os vegetais são submetidos a processos de cozimento que utilizam a fervura com ou sem pressão ou o cozimento a vapor (XU; CHANG, 2011).

Philips et al., (2003) enfatizam que a qualidade do cozimento é medida em função da digestibilidade, solubilidade e conteúdo proteico e relatam que os fatores que afetam o tempo e a qualidade do cozimento do feijão-caupi estão determinados pelo grau de embebição de água pelo grão, tempo de armazenamento, pH da água e tamanho do grão.

O tempo de cozimento é fator fundamental para a aceitação de uma cultivar de feijão pelos consumidores, pois a disponibilidade de tempo para o preparo das refeições é, muitas vezes, restrita (RODRIGUES et al., 2005). A identificação de cultivares com menor tempo de cozimento, rápida capacidade de hidratação, com tegumentos que não se partam durante o cozimento e com alta expansão volumétrica, após o cozimento, é desejável (CARBONELL; CARVALHO; PEREIRA, 2003).

O processamento térmico de leguminosas leva a perda da integridade da estrutura celular, com migração de componentes por lixiviação ocasionando a redução dos constituintes fitoquímicos. Além disso, o tratamento térmico pode promover a degradação térmica, pode haver perdas de nutrientes por ação enzimática ou por fatores não enzimáticos, como luz e oxigênio (VOLDEN et al., 2008; 2009).

De maneira geral, os estudos mostram que os métodos de processamento de feijões, tais como a maceração e cozimento afetam de forma significativa o conteúdo de compostos fenólicos e a atividade antioxidante (determinada por ensaios *in vitro*) (XU; CHANG, 2011). A maceração e o cozimento reduzem os fatores antinutricionais, mas também ocorrem perdas no conteúdo nutritivo do alimento como, principalmente vitaminas e minerais (RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008), ao passo que os processos de germinação e fermentação

tem sido responsáveis pelo aumento do valor sensorial e nutricional de legumes (EGOUNLETY; AWORH, 2003).

Para Melo et al., (2009), a ação antioxidante de um alimento é fortemente influenciada pela cocção, e fortes evidências indicam que o processo de cocção pode não alterar, pode aumentar ou reduzir a ação antioxidante do mesmo. A redução observada nestes parâmetros bioquímicos deve-se a destruição de compostos bioativos ou conversão destes em substâncias com atividade pró-oxidante, após o cozimento.

Esse fato foi confirmado no estudo desenvolvido por Pinheiro (2013), no qual após o cozimento ocorreu uma redução significativa (p<0,05) nos teores de cinzas, carboidratos e valor energético total, além de um aumento nos teores de umidade para todos os genótipos estudados e no teor de proteínas para a linhagem MNC03-737F-5-9. Após o cozimento, houve uma diminuição no conteúdo de compostos bioativos (fenólicos totais, flavonoides, taninos e antocianinas) e na atividade antioxidante de todos os genótipos avaliados, dos quais o de maior destaque foi a cultivar Pingo de Ouro 1-2.

Segundo Kalpanadevi e Mohan (2013), a redução dos compostos fenólicos obtida em condições de altas temperaturas e pressão pode ser devida às transformações químicas, decomposição dos fenólicos, conversão destes em outros produtos ou a formação de complexos fenólico-proteína insolúveis. As elevadas temperaturas podem promover polimerização e/ou decomposição das estruturas aromáticas, o que dificulta a sua quantificação com o reagente *Folin Ciocalteau*.

Além disso, Granito; Paolini e Pérez (2008) enfatizam que o contato com a água a elevadas temperaturas pode aumentar a solubilidade dos compostos, e estes podem migrar para a água de cocção ou é possível a sua conversão em compostos voláteis que são liberados no vapor durante o cozimento.

Em um estudo realizado por Bennink e Barret (2004) visando quantificar o teor de fenólicos na água de cozimento e no feijão comum após o cozimento observou-se que no feijão comum existe uma grande quantidade de compostos fenólicos, no entanto, mais de 50% desses compostos são eliminados para a água de cozimento.

Pereira et al., (2014) avaliaram o efeito da cocção no conteúdo de ferro e zinco em cinco cultivares de feijão-caupi antes e depois da imersão, para determinar a retenção destes minerais. Observaram-se elevados teores de ferro e zinco nas

cultivares de feijão-caupi cruas (Fe: 5,1 a 6,4 mg/100 g; Zn: 3,5 a 4,5 mg/100 g) e cozidas (Fe – 1,46 a 2,26 mg/100 g; Zn: 1,18 a 1,89 mg/100 g), e após o cozimento, tanto em panela regular como de pressão, houve uma redução no conteúdo de minerais. Além disso, com a utilização da panela normal, houve uma maior porcentagem de retenção do mineral ferro, e com o uso da panela de pressão, uma maior retenção de zinco.

Diante do exposto, devido à preocupação crescente dos consumidores com a saúde e qualidade de vida, os benefícios comprovados do feijão para o organismo por causa da presença de compostos com atividade antioxidante, a escassez de dados referentes aos teores desses compostos no feijão-caupi cultivado no Brasil, assim como o efeito do cozimento nas novas cultivares, é importante a análise do conteúdo de nutrientes, dos compostos bioativos e da atividade antioxidante, antes e após o cozimento, para demonstrar o referido efeito no valor nutritivo e funcional desta leguminosa.

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Avaliar a influência do cozimento na composição centesimal, minerais, compostos bioativos e atividade antioxidante de cultivares de feijão-caupi.

3.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Analisar a composição centesimal e o conteúdo de minerais em cultivares de feijão-caupi, antes e após o cozimento a vapor em panela de pressão.
- ✓ Quantificar os compostos fenólicos totais, flavonoides, flavanois, antocianinas e aminas bioativas em cultivares de feijão-caupi, antes e após o cozimento a vapor em panela de pressão e nos caldos de cocção.
- ✓ Determinar a atividade antioxidante em cultivares de feijão-caupi, antes e após o cozimento a vapor em panela de pressão e nos caldos de cocção.

4. METODOLOGIA

4.1 LOCAL E PERÍODO DO ESTUDO

As análises da composição química, que incluíram a composição centesimal e dos compostos bioativos e a atividade antioxidante, foram realizadas no Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do Departamento de Nutrição (DN) do Centro de Ciências da Saúde (CCS) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Os teores de minerais foram determinados no Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL-SP). As aminas bioativas foram analisadas no Laboratório de Bioquímica de Alimentos da Faculdade de Farmácia na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Todas as análises foram desenvolvidas no período de janeiro a novembro de 2013.

4.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

As amostras provenientes de dois lotes das cultivares de feijão-caupi foram fornecidas pelo Setor de Recursos Genéticos e Melhoramento da Embrapa Meio-Norte de Teresina-PI. Estas foram mantidas no Laboratório a uma temperatura de refrigeração de 8 °C, em sacos de polietileno até o momento das análises.

As amostras de feijão-caupi cruas foram analisadas com um intervalo de uma semana após o recebimento das mesmas e a etapa de cozimento foi realizada após o término das análises no feijão cru. Foram analisadas quatro cultivares, BRS Aracê (Figura 6), BRS Tumucumaque (Figura 7), BRS Xiquexique (Figura 8) e BRS Milênio (Figura 9) antes e após cozimento.



Figura 6 – Cultivar de feijão-caupi BRS Aracê.

Legenda: (A): Cultivar crua; (B): Cultivar cozida a vapor em panela de pressão.



Figura 7 – Cultivar de feijão-caupi BRS Tumucumaque.

Legenda: (A): Cultivar crua; (B): Cultivar cozida a vapor em panela de pressão.

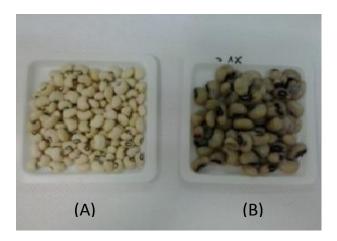


Figura 8 – Cultivar de feijão-caupi BRS Xiquexique.

Legenda: (A): Cultivar crua; (B): Cultivar cozida a vapor em panela de pressão.



Figura 9 – Cultivar de feijão-caupi BRS Milênio.

Legenda: (A): Cultivar crua; (B): Cultivar cozida a vapor em panela de pressão.

4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

4.3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Os grãos foram selecionados manualmente para remoção de sujidades e de grãos fora do padrão de qualidade. Os grãos de cada cultivar foram submetidos a dois procedimentos diferentes para a realização das análises:

- ✓ CRU- Feijão cru, moído em moinho de rotor (Tecnal, modelo TE-651/2-T) até a obtenção de um pó homogêneo (0,5 mesh).
- ✓ COZIDO- O feijão foi cozido sem maceração em uma proporção feijão: água de 1:3 (p/v) em panela de pressão doméstica de 2 L, durante 13 minutos depois da saída constante de vapor pela válvula de pressão. Posteriormente, os feijões cozidos foram separados do caldo de cocção com o auxílio de peneiras plásticas e homogeneizados no graal com pistilo para análises posteriores.

Os caldos de cocção obtidos do cozimento das quatro cultivares foram armazenados em tubos plásticos (50 mL) para análises subsequentes.

4.3.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

4.3.2.1 Umidade

A determinação de umidade foi realizada por meio do método de secagem em estufa com temperatura de 105 °C (AOAC, 2005). Foram pesados 5-10 g da amostra triturada e homogeneizada, em triplicata, em cápsula de porcelana previamente tarada. Colocou-se a cápsula com a amostra em estufa a 105 °C por 24 horas, em seguida colocou-se em dessecador por 30 minutos e pesou-se. O teor de umidade (%) foi obtido pela fórmula:

Teor de umidade = $100 \times N/P$, na qual:

N = n° de gramas de umidade

 $P = n^{\circ}$ de gramas de amostra.

4.3.2.2 Cinzas

As cinzas foram determinadas por incineração em forno mufla à temperatura de 550 °C, sendo os resultados obtidos em porcentagem (AOAC, 2005).

Amostras de 3 g foram pesadas, em triplicata, em cadinho previamente tarado. As amostras foram carbonizadas em forno mufla a 250 °C por 4 horas, posteriormente incineradas por 12 horas a 550 °C. Ao final, os cadinhos com amostra incinerada foram colocados em dessecador, para esfriar, por 40 minutos e em seguida pesados. O teor de cinzas (%) foi obtido pela fórmula:

Teor de cinzas = $100 \times N/P$, em que:

 $N = n^{\circ}$ de gramas de cinzas.

 $P = n^{\circ}$ de gramas de amostra.

4.3.2.3 Lipídeos totais

Os lipídios (correspondentes à fração extrato etéreo) foram obtidos em extrator intermitente de *Soxhlet*, utilizando-se o solvente Hexano PA (AOAC, 2005). Para extração, 2 g das amostras secas trituradas, em triplicata, obtidas da análise de umidade, foram colocados em cartuchos e estes adicionados a 200 mL de hexano e mantidos em extração contínua por seis horas a 60 °C. Após o término da extração, os *reboilers* com o resíduo foram transferidos para a estufa a 105 °C, durante uma hora. Ao final, este foi resfriado em dessecador, pesado e o peso do resíduo foi utilizado para determinar o teor de lipídios (%) pela fórmula:

Teor de lipídios = $100 \times N/P$, na qual:

N = n° de gramas de lipídios.

 $P = n^{\circ}$ de gramas de amostra.

4.3.2.4 Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada pelo método de macro *Kjeldahl*, o qual se baseia na destruição da matéria orgânica (digestão) seguida de destilação, sendo o nitrogênio dosado por titulação. O fator 6,25 foi utilizado para converter o teor de nitrogênio total em proteínas (AOAC, 2005).

Para a etapa da digestão, procedeu-se a pesagem de 0,5 mg de amostra em papel manteiga, sendo este conjunto colocado em tubo digestor juntamente com 7 mL de ácido sulfúrico concentrado e mistura catalítica. A digestão foi realizada a 350 °C durante, em média, 4 horas. Em seguida, as amostras foram destiladas e tituladas para determinação do nitrogênio e posterior cálculo do conteúdo de proteínas, utilizando a fórmula a seguir (AOAC, 2005):

Teor de proteína = $V \times 0.14 \times F/P$, na qual:

V = volume de ácido sulfúrico utilizado menos volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação.

F = fator de conversão = 6,25.

P = peso da amostra.

4.3.2.5 Carboidratos totais

O teor de carboidratos foi determinado por diferença dos demais constituintes da composição centesimal (umidade, cinzas, lipídeos e proteínas), segundo AOAC (2005).

4.3.2.6 Valor energético total

O valor calórico das cultivares de feijão-caupi foi estimado utilizando-se os fatores de conversão de ATWATER: 4 kcal/g para proteínas, 4 kcal/g para carboidratos e 9 kcal/g para lipídios (DE ANGELIS, 1977).

4.3.3 TEOR DE MINERAIS

4.3.3.1 Preparo das amostras

Toda a vidraria utilizada, após lavagem com detergente Extran (Merck), permaneceu previamente em imersão em solução de ácido nítrico (HNO₃) 25% (v/v) por 24 horas. Em seguida, a vidraria foi enxaguada com água destilada e desmineralizada (resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹).

Para a determinação dos minerais cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), fósforo (P) e zinco (Zn) nas amostras de feijão-caupi (feijão cru, cozido e caldo) utilizou-se como método de preparo de amostras a digestão por via seca, segundo Horwitz e Latimer (2005). Foram

pesados em cápsulas de porcelana 2,5 g das amostras homogeneizadas e 5 g do caldo, em triplicata. Em seguida, as amostras foram pré-calcinadas em chapa de aquecimento e incineradas em forno mufla a 450 °C, até formação de cinzas isentas de pontos pretos. As cinzas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL com solução de ácido clorídrico 5% (v/v), e a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo antes da leitura no espectrômetro de emissão em plasma com acoplamento indutivo (ICP OES). Foram preparados brancos analíticos omitindo-se as amostras.

4.3.3.2 Instrumentação e Curvas analíticas

A quantificação dos elementos inorgânicos foi realizada usando um espectrômetro de emissão (ICP OES), da marca Varian (Mulgrave Victoria, Austrália), modelo Vista MPX, com visão axial, equipado com uma fonte de rádio frequência (RF) de 40 MHz, um detector multielementar simultâneo de estado sólido do tipo CCD (Charge Coupled Device), uma bomba peristáltica, câmara de nebulização e um nebulizador sea spray. O sistema é totalmente controlado pelo software ICP Expert utilizando como gás do plasma o argônio liquido com pureza de 99,996 % (Air Liquid, SP, Brasil).

As condições operacionais do equipamento de ICP OES foram: potência de RF (1000 W); vazão do gás de nebulização (0,9 L/min); vazão de argônio principal (15 L/min); vazão de argônio auxiliar (1,5 L/min); tempo de integração e de leitura (10 e 5 segundos); número de replicatas (3); configuração da tocha (axial). Os comprimentos de onda utilizados foram: Na (589,592 nm); K (766,491 nm); Ca (317,943 nm); Mg (279,553 nm); Cu (324,75 nm); Fe (259,94 nm); P (178,28 nm); Zn (213,86 nm).

As curvas analíticas foram preparadas com ácido clorídrico (HCl) 5% (v/v) a partir de soluções-padrão na concentração de 10.000 mg/L para Ca, K, P, Mg e Na (Titrisol – Merck) e de 1000 mg/L para Cu, Fe, Zn. As faixas de concentração para a preparação das curvas analíticas foram: 0,1 a 100 mg/kg para Na, P e Ca; 1,0 a 200 mg/kg para K; 0,1 a 20 mg/kg para Cu, Mg, Fe e Zn.

4.3.4 COMPOSTOS BIOATIVOS

4.3.4.1 Elaboração dos extratos

Inicialmente, foram preparados os extratos das amostras de feijão-caupi, segundo metodologia de Rufino et al., (2007a). Os solventes utilizados para extração dos compostos antioxidantes foram o metanol 50% (50:50, v/v), acetona 70% (70:30, v/v) e água, na proporção de 2:2:1. Cerca de 3 g das amostras foram pesadas em tubos para centrífuga (50 mL) e os compostos bioativos foram extraídos com 4 mL de metanol 50% por 30 minutos em ultrassom, à temperatura ambiente. Os tubos foram centrifugados a 4000 rotações por minuto durante 15 minutos e o sobrenadante foi recolhido em um balão volumétrico (10 mL). Em seguida, 4 mL de acetona 70% foi adicionada ao resíduo, e extraiu-se durante 30 minutos em ultrassom, e centrifugou-se conforme descrito. Os dois sobrenadantes obtidos foram combinados no balão volumétrico (10 mL) e completou-se o volume com água milli-Q.

4.3.4.2 Compostos Fenólicos Totais

conteúdo fenólicos compostos nos extratos foi determinado espectrofotometricamente utilizando o reagente Folin-Ciocalteau (SINGLETON; ROSSI, 1965). Uma alíquota de 0,1 mL do extrato foi misturada com 2 mL de água milli-Q, 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteau e 1,5 mL de carbonato de sódio 20% em balão volumétrico de 10 mL, completando-se o volume com água milli-Q. Após 2 horas de repouso em ausência de luz e temperatura ambiente, efetuou-se a leitura das absorbâncias a 765 nm em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália). Os resultados foram expressos em gramas de equivalentes a ácido gálico (GAE) por 100 g de amostra. A concentração de fenólicos totais foi obtida por meio da interpolação das absorbâncias em uma curva padrão de ácido gálico construída previamente (Apêndice A).

4.3.4.3 Flavonoides Totais

Para a determinação de flavonoides totais utilizou-se o método descrito por Kim; Jeong e Lee, (2003) e modificado por Blasa et al., (2006). Em um tubo de ensaio, adicionou-se 1 mL do extrato, que foi misturado com 0,3 mL de nitrito de

sódio (NaNO₂) 5% m/v. Passados 5 minutos, foi adicionado 0,3 mL de cloreto de alumínio (AlCl₃) 10% m/v. Após decorridos mais 6 minutos, pipetou-se 2 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, e a seguir, as absorbâncias das amostras foram mensuradas a 425 nm em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália). Diferentes concentrações de quercetina (0-100 mg/L) foram utilizadas para a construção de uma curva padrão (Apêndice B) e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes a quercetina (mg EQ)/100 g de amostra.

4.3.4.4 Antocianinas totais

A análise do conteúdo total de antocianinas foi realizada seguindo-se o método de diferença de pH (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). Para uma alíquota de 0,2 mL de amostra diluída, foram adicionados 1,8 mL da solução de cloreto de potássio (pH 1) em tubos de ensaio, homogeneizados e armazenados por 10 minutos em ausência de luz, tendo sido realizado procedimento equivalente com solução de acetato de sódio (pH 4,5). A absorbância foi medida em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália) no comprimento de onda máximo de cada amostra e em 700 nm, em soluções tampão de pH 1,0 e pH 4,5, e o branco feito com água destilada. Os resultados foram expressos como concentração de pigmentos monoméricos (mg/100 g) e expressos em equivalente à cianidina-3-glicosídeo (ε = 26900).

4.3.4.5 Flavanois totais

A determinação do teor de flavanois totais baseou-se no método da vanilina, segundo Price; Scoyoc e Butler, (1978). Inicialmente preparou-se o reagente vanilina por meio da adição de 0,5 g do reagente em 200 mL de solução methanol-HCl a 4% (v/v). No procedimento, 5 mL do reagente vanilina foram adicionados a 1 mL do extrato da amostra, aguardando-se a reação por 20 minutos, na ausência de luz e em temperatura ambiente. Similarmente, preparou-se um branco com a adição do reagente vanilina (5 mL) a mistura dos solventes do extrato (1 mL). Efetuou-se a leitura das absorbâncias do branco e das amostras em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália) a 500 nm. Utilizou-se a catequina como padrão (Apêndice C), e os resultados foram expressos como miligrama de equivalente de catequina / 100 g da amostra.

4.3.5 AMINAS BIOATIVAS

As aminas foram extraídas das amostras de feijão-caupi previamente trituradas da seguinte forma: 5 g de amostra foram pesadas em balança analítica Sartorius Basic (Sartorius AG, Goettingen, Alemanha) e, em seguida, adicionou-se 7 mL de ácido tricloroacético (TCA) 5%. As amostras foram homogeneizadas e levadas a agitação em mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-140, Piracicaba, Brasil) durante 5 minutos, seguida de centrifugação em centrífuga refrigerada Jouan Thermo MR23i (França) a 11180 g a 4 °C por 10 minutos. O processo foi repetido por mais duas vezes adicionando-se ao resíduo, 7 e 6 mL de TCA, respectivamente. Após as centrifugações e filtrações, os sobrenadantes foram filtrados em papel filtro qualitativo e combinados em balão volumétrico de 25 mL, sendo o volume ajustado (ADÃO; GLÓRIA, 2005).

Dez aminas bioativas foram pesquisadas, dentre elas, espermidina, espermina, putrescina, cadaverina, serotonina, histamina, tiramina, triptamina, feniletilamina e agmatina. A metodologia utilizada para a separação, detecção e quantificação das aminas foi a CLAE, por pareamento de íons em coluna de fase reversa. O cromatógrafo utilizado foi o modelo LC-10AD com câmara de mistura à alta pressão, conjunto de lavagem automática de pistão e injetor automático modelo SIL-10AD VP (Shimadzu, Kioto, Japão). As amostras foram filtradas imediatamente antes da injeção, utilizando-se membrana HAWP de 13 mm de diâmetro e 0,45 μm de tamanho do poro (Millipore, Corp., Milford, MA, EUA).

Para a separação das aminas foram empregadas duas fases móveis: fase móvel A, solução tampão contendo acetato de sódio 0,2 mol/L e octanossulfonato de sódio 15 mmol/L, com pH ajustado para 4,9 com ácido acético glacial; e fase móvel B – acetonitrila.

A quantificação foi feita por fluorimetria utilizando 340 e 445 nm de excitação e emissão, respectivamente, após derivação com o-ftalaldeído. A derivação pós-coluna foi realizada por meio de uma câmara de mistura instalada após a saída da coluna em um tubo de teflon de 2 m de comprimento conectando a câmara de mistura ao detector de fluorescência. A solução derivante, preparada diariamente e mantida sob abrigo da luz, consistiu de 0,2 g de o-ftalaldeído dissolvido em 3 mL de metanol, diluídos em solução de 25 g de ácido bórico e 22 g de hidróxido de potássio para 500 mL de água (pH 10,5 a

11,0). Foram adicionados a esta solução 1,5 mL de Brij 35 e 1,5 mL de mercaptoetanol (ADÃO; GLÓRIA, 2005).

A identificação das aminas foi feita por comparação entre os tempos de retenção dos picos encontrados nas amostras com os das aminas da solução padrão. Soluções padrão foram também analisadas, intercaladas às amostras. A quantificação de aminas foi feita por interpolação em curva padrão externa baseada na relação área do pico versus concentração obtida para cada amina, sendo os resultados expressos em mg/100 g.

4.3.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

4.3.6.1 Método DPPH

A atividade antioxidante foi determinada pelo método de captura dos radicais DPPH, desenvolvido por Brand-Williams; Cuvelier e Berset, (1995). Inicialmente, preparou-se uma solução do radical DPPH• (100 μM) dissolvido em metanol a 80% (1:100 v/v), ajustando o valor da absorbância inicial (A₀) desta solução para 0,800.

Em tubos de ensaio, adicionou-se 100 μL do extrato a 2,9 mL desta solução, homogeneizou-se e manteve-se a mistura em local escuro, à temperatura ambiente, por 30 minutos. Efetuaram-se as medidas das absorbâncias em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália) no comprimento de onda de 515 nm, do radical, antes de adicionar a amostra (A₀) e depois de adicionar amostra, com 30 minutos de reação (A_f). Um teste branco (B) com 2,9 mL DPPH e 100 μL do solvente foi conduzido paralelamente. O poder de sequestro de radicais pela amostra é calculado pela fórmula:

% Inibição =
$$[1 - (A_{30} - B)/A_0] \times 100$$
.

Foi construída uma curva padrão com Trolox em diferentes concentrações (0-100 mg/L) como referência (Apêndice D). Os resultados foram expressos em µmol TEAC (Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox) por 100 g de amostra.

4.3.6.2 Método ABTS++

O ensaio com o radical ABTS• foi desenvolvido segundo Re et al., (1999). O radical foi gerado pela mistura de 2,45 mM de solução de persulfato de potássio, com solução de 7 mM de ABTS, aquoso, seguido de incubação no escuro à temperatura ambiente durante 16 horas. Uma vez formado o radical ABTS·+, uma alíquota de 1 mL do mesmo foi diluído em 50 mL de etanol até obter-se uma medida de absorbância de 0,70 (± 0,02) em comprimento de onda de 734 nm. A absorbância foi medida em espectrofotômetro (BEL 1102, Monza, Milão, Itália) 7 minutos após a adição do extrato da amostra (60 μL) em 2,9 mL do radical diluído. Os resultados foram expressos em μmol TEAC por 100 g de amostra (Apêndice E).

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para análise estatística, foi criado um banco de dados no Programa Statistical Package for the Social Sciences - SPSS, versão 17.0. Os resultados foram apresentados em tabelas com as respectivas médias e desvios-padrão (DP) de cada variável estudada. Realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste t de Student, para determinação da diferença significativa entre duas médias, e teste *Tukey*, para verificar a existência de diferença significativa entre as médias de três ou mais cultivares. Aplicou-se o coeficiente de correlação de *Pearson* entre compostos bioativos e atividade antioxidante, para verificar a existência de correlação. O nível de significância adotado foi de p<0,05 para todos os testes (ANDRADE, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Centesimal

A composição centesimal das cultivares de feijão-caupi cruas e submetidas ao cozimento está demonstrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição centesimal e valor calórico das cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas. Teresina-Piauí, 2014.

Composição		Processamento		
Composição Centesimal	Cultivares	Cru (%)	Cozido (%)	
Centesimai		Média ± DP	Média ± DP	
	BRS Milênio	$10,58 \pm 0,20^{a}$ A	57,61 ± 3,46 ^b A	
	BRS Aracê	$9,70 \pm 0,15^a \text{ A}$	$60,51 \pm 0,57^{b} \mathrm{B}$	
Umidade	BRS Tumucumaque	$10,44 \pm 0,00^a\mathrm{A}$	$61,56 \pm 0,34^{b}$ B	
	BRS Xiquexique	$10,21 \pm 0,10^{a}$ A	$61,34 \pm 0,30^{b}\mathrm{B}$	
	BRS Milênio	$4,03 \pm 0,00^{a}$ A	$1,69 \pm 0,00^{\rm b}{ m A}$	
•	BRS Aracê	$3,55\pm0,10^a~\mathrm{B}$	$1,50 \pm 0,01^{ m b}{ m BA}$	
Cinzas	BRS Tumucumaque	$3,67 \pm 0,10^a~B$	$1,42 \pm 0,01^{\rm b}{ m C}$	
	BRS Xiquexique	$3,57\pm0,00^{a}\mathrm{B}$	$1,60 \pm 0,00^{b} \mathrm{DA}$	
	BRS Milênio	$2,17\pm0,00^{a}~A$	$1,70\pm0,01^{\rm b}{ m A}$	
	BRS Aracê	$3,07 \pm 0,62^a$ B	$2,02\pm0,10^{b}\mathrm{A}$	
Lipídeos	BRS Tumucumaque	$1,69 \pm 0,10^{a}$ C	$2,07 \pm 0,21^{b} A$	
	BRS Xiquexique	$2,16 \pm 0,25^{a} DA$	$1,76 \pm 0,10^{b} A$	
	BRS Milênio	$22,05 \pm 0,70^{a}$ A	24,03 ± 0,40 ^b A	
Dustaíosa	BRS Aracê	$24,00 \pm 0,35^{a}$ B	$26,37 \pm 0,21^{b}\mathrm{B}$	
Proteínas	BRS Tumucumaque	$23,57 \pm 0,12^a$ B	$23,28 \pm 0,30^{a}$ CA	
	BRS Xiquexique	$23,22 \pm 0,10^{a}$ B	$24,21 \pm 0,36^{a}$ DAC	
	DDO Milâreire	04.00 + 0.040 4	44.05 + 0.50b A	
	BRS Milênio	$61,28 \pm 0,01^{a}$ A	14,95 ± 0,52 ^b A	
Carboidratos	BRS Aracê	$59,70 \pm 0,11^{a}$ A	$9,60 \pm 0,12^{b}$ B	
Carpoluratos	BRS Tumucumaque	$60,63 \pm 0,10^{a} \text{ A}$	11,66 ± 0,15 ^b C	
	BRS Xiquexique	60,85 ± 0,10 ^a A	$11,10 \pm 0,10^{b}$ DC	
	DDC Milânia	054 0514 453 4	474 40+4 07h A	
Valor energético	BRS Milênio	354,25±1,45 ^a A	171,16±1,67 ^b A	
total (Kcal/100g)	BRS Aracê	362,39±1,70 ^a B	162,06±1,78 ^b B	
iciai (Ncai/100g)	BRS Tumucumaque	351,10±1,45 ^a C	158,43±1,54 ^b C	
	BRS Xiquexique	355,69±1,89 ^a DA	158,38±1,10 ^b DC	

Os dados estão apresentados como média de três repetições <u>+</u> desvio-padrão (DP). Letras minúsculas iguais entre as colunas (Teste *t* de *Student*) e letras maiúsculas iguais entre as linhas (Teste de *Tukey*) não apresentam diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05). Fonte: Dados da Pesquisa.

O conteúdo de umidade dos feijões crus variou de 9,7 a 10,6%, sem diferença significativa (p<0,05) entre as cultivares. Estes resultados estão dentro do esperado segundo a literatura, visto que Souza e Silva et al., (2002) ao avaliarem 45 genótipos de feijão-caupi produzidos no Piauí obtiveram teores nos grãos na faixa de 9 a 15%. Resultados superiores aos do presente estudo foram determinados por Castellón et al., (2003), com os teores de umidade de seis diferentes cultivares de feijão-caupi variando de 11 a 16%.

Para os grãos cozidos, o conteúdo de umidade aumentou para todas as cultivares, permanecendo dentro da faixa de 50-60%, com o menor teor observado para a cultivar BRS Milênio (58%). Estes resultados corroboram com os dados da Tabela de Composição de Alimentos da Universidade de São Paulo - USP (2008), onde o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) apresentou o teor médio de umidade de 69,2%. Teores superiores foram observados em feijão carioca (77,1%) por Brigide e Canniatti-Brazaca (2011), que justificam o aumento no teor de umidade durante a cocção devido à embebição dos grãos.

Com relação ao conteúdo de cinzas, observou-se que nos feijões crus variou de 3,55 a 4,03%, com a cultivar BRS Milênio apresentando o maior teor dentre as cultivares analisadas (4,03%) e, para as demais cultivares, sem diferença significativa (p<0,05). Após o cozimento, houve uma redução estatisticamente significativa no teor de cinzas totais em todas as cultivares, com os menores valores obtidos para a BRS Tumucumaque (1,42%) e BRS Aracê (1,50%).

A diminuição no conteúdo de cinzas totais também foi verificada por outros autores. El-Jasser (2011) ao analisar feijão-caupi cru e cozido, observou teores de 3,17% e 2,73%, respectivamente. Pinheiro (2013) analisou genótipos de feijão-caupi crus e cozidos e também obteve uma redução significativa (p<0,05) após o cozimento, pois o feijão cru apresentou teores de cinzas variando de 3,56% a 3,79% e o feijão cozido variou de 0,58% a 1,31%.

Contudo, em estudo de Ramírez-Cárdenas; Leonel e Costa, (2008) sobre a composição centesimal do feijão comum após o cozimento, os autores observaram tanto aumento de 10% no teor de cinzas para cultivar Ouro Branco, quanto uma redução de 4% para a cultivar Talismã. As diferenças entre os estudos podem ser explicadas pela forma de preparo das amostras, as quais naquele estudo foram analisadas mediante a secagem do caldo juntamente com o grão. Além disso, a

redução no teor de cinzas pode ser explicada pela difusão destes minerais para o caldo de cocção.

Observou-se diferença significativa (p<0,05) no conteúdo de lipídeos nas cultivares cruas e cozidas (Tabela 1). Após o cozimento, ocorreu uma redução no conteúdo deste nutriente em todas as cultivares analisadas, com exceção da cultivar BRS Tumucumaque. Os teores de lipídeos das cultivares cruas variaram de 1,69% a 3,07%, com destaque para a cultivar BRS Aracê com o maior conteúdo, e a BRS Tumucumaque com o menor. No entanto, não houve diferença estatística significativa nos conteúdos de lipídeos das cultivares cozidas.

Resultados semelhantes foram obtidos por El-Jasser (2011), que observou uma redução no teor de lipídeos após o cozimento, apresentando o feijão cru e cozido valores de 1,3% e 1,1%, respectivamente. Giami (2005) também observou uma diminuição no conteúdo deste nutriente após o cozimento de linhagens de feijão-caupi com diferentes colorações dos tegumentos.

A cultivar de feijão-caupi BRS Tumucumaque apresentou 1,69% de lipídeos na forma crua, e houve um aumento de 22% no seu conteúdo quando cozida (2,07%). Vale ressaltar que não foi adicionado óleo no cozimento das cultivares. Em estudo de Pinheiro (2013), após o cozimento foi verificado aumento no teor de lipídeos na linhagem MNC03-737F-5-4 quando comparado ao respectivo feijão cru. Um aumento de 9% no teor de lipídeos também foi observado por Costa de Oliveira et al., (2001) em pesquisa com feijão da cultivar IAC-Carioca cozido sem maceração.

O efeito de aumento e diminuição no teor de lipídeos após o cozimento de cultivares de feijão comum também foi observado por Ramírez-Cárdenas; Leonel e Costa, (2008). Estes autores enfatizam que a diminuição no conteúdo de lipídeos pode ser devido às interferências durante a análise provocadas pela formação de um complexo lipídio-proteína.

As proteínas e carboidratos são os dois principais componentes de todos os feijões secos (SATHE, 2002). Segundo Carvalho et al., (2012), o conteúdo de proteínas totais de genótipos de feijão-caupi brasileiros varia de 20 a 30%, corroborando com os resultados obtidos no presente estudo, no qual o feijão-caupi cru apresentou teores proteicos entre 22% a 24%. Para os feijões cozidos, os teores variaram de 23 a 26%, dentro da faixa esperada (Tabela 1).

Os teores de proteínas foram estatisticamente diferentes (p<0,05) entre as cultivares cruas e cozidas. A cultivar BRS Milênio crua obteve o menor teor proteico

(22,05%) dentre todas as cultivares, resultado este esperado, pois as cultivares BRS Aracê, BRS Tumucumaque e BRS Xiquexique são melhoradas geneticamente para este parâmetro bioquímico. Em relação às cultivares cozidas, a BRS Aracê obteve destaque com 26,37% de proteínas. Resultados inferiores aos da presente pesquisa foram verificados no estudo de Carvalho et al., (2012), no qual as cultivares cruas BRS Milênio e BRS Xiquexique apresentaram os menores teores proteicos dentre as 30 amostras analisadas, ambas com 17,7%. Entretanto, Frota; Soares e Arêas, (2008) ao analisarem a cultivar BRS Milênio obtiveram valores superiores de proteínas (24,5%) ao presente estudo.

As diferenças observadas no conteúdo de proteínas do presente estudo quando comparado a outras pesquisas com o feijão-caupi obtido via melhoramento genético convencional sugerem que esta técnica produz mudanças nos valores nutritivos dos feijões, no tocante ao seu teor de proteínas. Além disso, outros fatores podem interferir nas qualidades nutricionais e tecnológicas do feijão como o genótipo e as condições do ambiente durante o desenvolvimento da planta (CASTELLÓN et al., 2003; RIBEIRO, 2010).

Após o cozimento, observou-se aumento significativo (p<0,05) no conteúdo de proteínas somente para as cultivares BRS Milênio e BRS Aracê, que obtiveram 24,03% e 26,37%, respectivamente. Os valores obtidos no presente estudo são semelhantes aos de El-Jasser (2011), em que o feijão-caupi cru apresentou teor de 22,93% e o cozido de 23,7%. Costa de Oliveira et al., (2001) analisou o feijão comum e observou um aumento no conteúdo de proteínas, de 18,4% para 19,8% em feijão cru e cozido, respectivamente.

Para as cultivares BRS Tumucumaque e BRS Xiquexique não foram verificadas diferença estatística significativa antes e após o cozimento. O mesmo comportamento foi observado em estudo realizado por Giami (2005), sem diferença significativa no teor proteico para diferentes linhagens de feijão-caupi cru (20,1% - 25,8%) e cozido (19,8 - 24,6%), respectivamente. E na pesquisa de Thangadurai (2005) que avaliou sementes cruas e cozidas de feijão-caupi da subespécie *Cylindrica*, também não houve alteração no teor de proteínas após o cozimento.

Os processamentos térmicos como o cozimento podem provocar alterações físico-químicas nas proteínas, amido e outros componentes das leguminosas, afetando o seu valor nutritivo. Assim, o aumento do conteúdo de proteínas de grãos de feijão é atribuído ao processamento térmico, especialmente por causa do calor

úmido, em razão principalmente da desnaturação de fatores antinutricionais de natureza proteica e, ao mesmo tempo, evitar degradação significativa dos aminoácidos essenciais (POEL et al., 1990; RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008).

5.2 Conteúdo de Minerais

Os resultados referentes às análises de minerais nas cultivares cruas e cozidas e caldos de cocção estão demonstrados na Tabela 2.

Para todos os minerais avaliados, observou-se uma redução estatisticamente significativa após o cozimento, com exceção dos teores de Na nas quatro cultivares e de K na cultivar BRS Tumucumaque, que aumentaram após o processamento térmico. Para todas as cultivares analisadas, ocorreram perdas significativas (p<0,05) no conteúdo dos macro e microminerais para o caldo de cocção (Tabela 2).

Estudos demonstraram diferenças significativas nos teores dos macrominerais, P, K, Mg e Ca, e microminerais, Fe, Zn e Cu entre os genótipos de feijão-caupi avaliados de safras diferentes (BELANE; DAKORA, 2011; CARVALHO et al., 2012). Este mesmo comportamento foi observado em pesquisas que avaliaram cultivares de feijão comum (AKOND et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2008; RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008).

Tabela 2 – Conteúdo de minerais segundo as cultivares cruas e cozidas e respectivos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

		Proces	samento	Caldo de cocção
Minerais	Cultivar	Cru (mg/100 g)	Cozido (mg/100 g)	(mg/100 g)
		Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP
	BRS Milênio	63.0 ± 0.2 ^a A	$34,6 \pm 0,4^{Ba}$	$3.0 \pm 0.1^{\circ}A$
Cálcio	BRS Aracê	63,0 ± 2,05 ^a BA	38,4 ± 2,87 ^b B	10,0 ± 2,55°B
(Ca)	BRS Tumucumaque	58,5 ± 3,75 ^a C	32,0 ± 1,52 ^b CA	8,70 ± 2,78°C
	BRS Xiquexique	88,0 ± 3,00 ^a D	46,0 ± 0,34 ^b D	13,9 ± 0,21°D
	BRS Milênio	$0,49 \pm 0,0 ^{a}A$	$0,29 \pm 0,0^{b}A$	$0.01 \pm 0.0^{\circ}A$
Cobre	BRS Aracê	0,56 ± 0,01 ^a B	$0,28 \pm 0,01$ ^b BA	0.03 ± 0.02 °B
(Cu)	BRS Tumucumaque	$0.33 \pm 0.01 ^{a}\text{C}$	$0,17 \pm 0,00^{b}$ C	0.03 ± 0.00 °CA
	BRS Xiquexique	$0.34 \pm 0.00 ^{a}D$	0,20 ± 0,01 ^b D	0.04 ± 0.01 °DBC
	DDO Milânia	5 57 · O 48 A	0.00 - 0.004	0.00 . 0.004
F	BRS Milênio	5,57 ± 0,1 ^a A	$2,92 \pm 0,0^{b}A$	$0.28 \pm 0.0^{\circ}A$
Ferro	BRS Aracê	$5,49 \pm 0,01^{a}BA$	2,89 ± 0,06 ^b BA	$0.99 \pm 0.03^{\circ}B$
(Fe)	BRS Tumucumaque	$4,57 \pm 0.08 ^{a}\text{C}$	$2,04 \pm 0,03^{b}$ C	0.65 ± 0.05 °C
	BRS Xiquexique	7,60 ± 0,2 ^a D	2,75 ± 0,03 ^b D	1,03 ± 0,01°DB
	BRS Milênio	432 ± 2,0 ^a A	238 ± 2,0 ^b A	11,1 ± 0,2°A
Fósforo	BRS Aracê	437.0 ± 4.99 ^a B	232.0 ± 3.87 ^b B	28,0 ± 3,11°B
(P)	BRS Tumucumaque	396,0 ± 5,89 °C	203,0 ± 5,65 ^b C	17,84 ± 4,78°C
(')	BRS Xiquexique	$505,0 \pm 8,00 \text{ aD}$	254,0 ± 1,11bD	24,0 ± 1,43°D
	DNO Alquexique	303,0 ± 6,00 D	254,0 ± 1,11 D	24,0 ± 1,43 D
	BRS Milênio	1156 ± 8,0°A	608 ± 3,0 ^b A	110 ± 1,0°A
Potássio	BRS Aracê	1104,0±12,67 ^a B	617,0 ± 4,32 ^b B	160,0 ± 5,32°B
(K)	BRS Tumucumaque	$394,0 \pm 8,32^{a}C$	587,0 ± 8,89 ^b C	150,0 ± 8,60°C
	BRS Xiquexique	1034,0 ± 28,0 aD	465,0 ± 2,21 ^b D	171,0 ± 2,12°D
	BRS Milênio	$3,1 \pm 0,3^{a}A$	$2,5 \pm 0,2^{b}A$	$2,9 \pm 0,2^{cb}A$
Sódio	BRS Aracê	$3.3 \pm 0.08^{a}BAC$	$18,0 \pm 0,02$ ^b B	$19,0 \pm 0,01$ ^{cb} B
(Na)	BRS Tumucumaque	3.0 ± 0.02^{a} CAB	17.0 ± 0.03 ^b CA	14,6 ± 0,03°C
	BRS Xiquexique	$7,4 \pm 0,6 ^{a}D$	14.0 ± 0.02 ^b D	12,8 ± 0,01°DC
	DDO 14110 1	470 4004	05.0 0.4h4	44.0 0.404
NA 1	BRS Milênio	172 ± 1,0 a A	85.9 ± 0.4^{b} A	11,6 ± 0,1°A
Magnésio	BRS Aracê	117,0 ± 2,54 ^a B	61,6 ± 2,01 ^b B	19,0 ± 2,04°B
(Mg)	BRS Tumucumaque	125,0 ± 3,45 °C	58,0 ± 2,98 ^b C	17,9 ± 2,76°CB
	BRS Xiquexique	115,0 ± 1,00 ^a D	53,0 ± 0,01 ^b D	$22,0 \pm 0,09$ ^c D
	BRS Milênio	3,88 ± 0,0 ^a A	2,18 ± 0,0 ^b A	0,11 ± 0,0°A
Zinco	BRS Aracê	4,19 ± 0,05 ^a B	$2,16 \pm 0,0^{\circ}A$ $2,27 \pm 0,03^{\circ}BA$	0,11 ± 0,0 ^a A 0,34 ±0,03 ^a B
(Zn)	BRS Tumucumaque	2,99 ± 0,05 °CA	$2,27 \pm 0,03^{\circ}BA$ $1,52 \pm 0,04^{\circ}C$	0,34 ±0,03°C
(411)		$3,24 \pm 0,06 ^{a}D$	2,13 ± 0,01 ^b DAB	0.18 ± 0.03 °C 0.28 ± 0.01 °D
	BRS Xiquexique	3,24 ± 0,06 °D	2, 13 ± 0,01°DAB	U,20 ± U,U1°D

Média de três repetições + desvio-padrão (DP).

Letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não apresentam diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05), segundo ANOVA e o teste de *Tukey*, respectivamente. Fonte: Dados da Pesquisa.

Com relação ao conteúdo de Fe nas cultivares cruas, os maiores teores foram observados na cultivar BRS Xiquexique (7,6 mg/100 g), seguido das cultivares BRS Milênio (5,57 mg/100 g) e BRS Aracê (5,49 mg/100 g). Após o cozimento, as cultivares BRS Milênio (2,92 mg/100 g) e BRS Aracê (2,89 mg/100 g) obtiveram os maiores teores de Fe (Tabela 2).

De uma forma geral, os conteúdos de Fe foram inferiores aos obtidos no estudo de Carvalho et al., (2012) que avaliaram 30 genótipos brasileiros de feijãocaupi, com teores entre 6,1 a 8,1 mg/100 g, a exceção da cultivar BRS Xiquexique crua que possuiu teor igual ao obtido na presente pesquisa (7,6 mg/100 g). Entretanto, após o cozimento, esta cultivar apresentou perdas significativas (p<0,05) do mineral Fe, em torno de 64% e maior conteúdo deste no caldo de cocção (1,03 mg/100 g), conforme a Tabela 2.

Os teores de Fe e Mg das cultivares cruas foram superiores aos obtidos por Frota et al., (2010) ao analisarem a cultivar de feijão-caupi Tracuateua-235 obtendo valores de 4,52 mg/100 g e 47,20 mg/100 g, respectivamente. Com relação aos demais minerais, foram observados teores semelhantes do mineral P e K, com exceção da cultivar BRS Tumucumaque que apresentou valores inferiores.

Para o Zn, os teores nos feijões crus variaram de 2,99 a 3,88 mg/100 g, com os maiores teores para as cultivares BRS Aracê (4,19 mg/100 g) e BRS Milênio (3,88 mg/100 g). Dados semelhantes aos do presente estudo também foram verificados em pesquisa de Carvalho et al., (2012). Após o cozimento, houve perdas significativas (p<0,05) no conteúdo deste mineral para todas as cultivares, na faixa de 30-50%, com menor perda na cultivar BRS Xiquexique (35%). Em pesquisa de Andrade et al., (2004), observou-se uma redução de 22% no teor de Zn em amostras de feijão preto, e de 15% em amostras de feijão branco e mulatinho após o cozimento.

Com relação ao conteúdo de Ca, a cultivar BRS Xiquexique crua e cozida apresentou os maiores conteúdos, com 88 mg/100 g e 46 mg/100 g, respectivamente. Para o K, as cultivares cruas BRS Milênio (1156 mg/100 g) e BRS Xiquexique (1034 mg/100 g) obtiveram os maiores teores, e a cultivar BRS Tumucumaque o menor teor (394 mg/100 g). Dentre as cultivares cozidas, os maiores teores foram da BRS Aracê com 617 mg/100 g, seguido da cultivar BRS Milênio com 608 mg/100 g (Tabela 2). Além disso, todos os caldos de cocção

analisados apresentaram elevados teores de K, que podem ser utilizados com fins terapêuticos, pois este mineral é importante para o controle da pressão arterial.

Em relação ao conteúdo de Na, observaram-se baixos teores nas cultivares cruas e cozidas (Tabela 2), em comparação ao estudo de Thangadurai (2005) que obteve em feijão-caupi 411 mg/100 g na cultivar crua e 406 mg/100 g na forma cozida. De forma semelhante, os resultados do presente estudo foram inferiores aos obtidos por Carvalho et al., (2012) que variaram de 8,4 a 15,7 mg de Na/100 g. Após o cozimento, observou-se um aumento no conteúdo de Na para todas as cultivares analisadas.

Em conformidade a outros estudos com feijões, ao se avaliar o conteúdo de macro e microminerais das cultivares de feijão-caupi, no geral, foi observada uma diminuição estatisticamente significativa no teor de minerais após o cozimento, e que o processamento administrado influenciou no teor destes compostos de diferentes formas, dependendo da cultivar.

As condições empregadas durante o processamento, como a quantidade de água, tempo de cozimento, temperatura utilizada, dentre outros fatores, podem favorecer a eliminação dos minerais para o caldo de cocção. Sendo assim, este fato justifica as diferenças observadas no conteúdo de minerais nos diferentes estudos que analisaram feijão comum e feijão-caupi.

5.3 Compostos Bioativos

5.3.1 Compostos Fenólicos Totais

A Tabela 3 demonstra o conteúdo de compostos fenólicos totais obtidos nas cultivares antes e após o cozimento e respectivos caldos de cocção.

De acordo com os resultados, verificou-se que as concentrações de compostos fenólicos no feijão cru foram superiores aos feijões submetidos ao cozimento, para todas as cultivares avaliadas. Assim, o cozimento levou a uma redução significativa (p<0,05) no conteúdo deste composto bioativo (Tabela 3).

Tabela 3 – Compostos fenólicos totais em cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

	Processamento	(mg GAE*/100 g)	Caldo de cocção
0 141	Cru	Cozido	(mg GAE*/100 g)
Cultivares	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP
BRS Milênio	132,83 ± 3,12 ^a A	96,97 ± 0,13 ^b A	51,32 ± 0,67° A
BRS Aracê	205,10 ± 2,89 ^a B	150,62 ± 2,64 ^b B	$35,95 \pm 0,34^{c}$ B
BRS Tumucumaque	177,07 ± 0,78 ^a C	126,58 ± 1,98 ^b C	30,96 ± 0,51° C
BRS Xiquexique	199,05 ± 1,98 ^a D	$144,38 \pm 1,78^{b}\mathrm{D}$	$42,40 \pm 0,12^{c} D$

^{*} Equivalentes de Ácido Gálico (GAE).

Média de três repetições <u>+</u> desvio-padrão (DP).

Letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não apresentam diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05), segundo ANOVA e o teste de *Tukey*, respectivamente.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Para o feijão-caupi cru, observou-se uma diferença estatisticamente significativa entre as quatro cultivares estudadas, com a cultivar BRS Aracê possuindo maior teor de compostos fenólicos (205,10 mg/100 g), seguido da cultivar BRS Xiquexique (199,05 mg/100 g). A cultivar BRS Milênio foi a que obteve a menor concentração destes compostos (132,83 mg/100 g).

Baseado em estudo de Marathe et al., (2011), que ao analisarem legumes como feijão comum, feijão-caupi, grão-de-bico, soja, ervilha, dentre outros, classificaram estes em três grupos diferentes de acordo com o teor de compostos fenólicos obtidos. Assim, considerando os resultados do presente estudo, as cultivares cruas de feijão-caupi podem ser classificadas com moderado teor de fenólicos (> 100 e < 200 mg GAE/100 g), com exceção da cultivar BRS Aracê que mostrou um alto teor destes compostos (> 200 mg GAE/100 g). Dentre as cultivares cozidas, a BRS Milênio apresentou baixo teor de compostos fenólicos (< 100 mg GAE/100 g).

Com relação às cultivares cozidas, todas diferiram estatisticamente entre si (p<0,05), com as maiores concentrações de compostos fenólicos para a cultivar BRS Aracê, 150,62 mg/100 g, seguida da cultivar BRS Xiquexique com 144,38 mg/100 g de compostos fenólicos. Em todos os caldos de cocção, detectou-se a presença de compostos fenólicos, com o maior conteúdo para o caldo de cocção da cultivar BRS Milênio (51,32 mg/100 g) (Tabela 3).

Conforme a Tabela 3, o presente estudo obteve resultados superiores ao de Adebooye e Singh (2007), que ao avaliarem o efeito da cocção no teor de compostos fenólicos em duas variedades de feijão-caupi, obtiveram teores que variaram de 40 a 50 mg GAE/100 g nos grãos cozidos. Giami (2005) analisou quatro linhagens de feijão-caupi e obteve teores que variaram de 99 a 196 mg/100 g para as linhagens cruas e 52 a 78 mg/100 g para as cozidas. Entretanto, em pesquisa de Zia-UI-Haq et al., (2013) observaram-se teores superiores de compostos fenólicos (1.190 – 1.620 mg GAE/100 g) nas farinhas de quatro cultivares de feijão-caupi cruas consumidas no Paquistão.

Em estudos realizados por Adebooye e Singh (2007); Avanza et al., (2013); Giami (2005); Kalpanadevi e Mohan (2013); Pinheiro (2013) que avaliaram o efeito do cozimento no conteúdo de compostos fenólicos em diferentes cultivares de feijãocaupi foram observados resultados semelhantes aos obtidos na presente pesquisa, ou seja, reduções significativas no conteúdo de tais compostos.

Vários fatores podem interferir no conteúdo de compostos fenólicos em legumes, como fatores genéticos e ambientais, além de fatores inerentes às condições de extração destes compostos da matriz alimentar, como tipo de solvente utilizado, por exemplo. Dessa forma, isso pode justificar as diferenças observadas no conteúdo destes compostos quando comparados com outros estudos.

Apesar da redução dos compostos fenólicos após o cozimento, os teores desses compostos continuam expressivos, considerando-se o somatório dos conteúdos obtidos nas cultivares cozidas e respectivos caldos de cocção, mostrando que mesmo após o cozimento, as cultivares analisadas ainda constituem importantes aliados à saúde com preservação da sua funcionalidade.

5.3.2 Flavonoides totais

Os conteúdos de flavonoides para as cultivares cruas e cozidas e os caldos de cocção estão demonstrados na Tabela 4.

O cozimento provocou uma diminuição nos teores de flavonoides totais de forma significativa (p<0,05). Em relação às cultivares cruas, obtiveram destaque as cultivares BRS Xiquexique (67,96 mg/100 g) e BRS Milênio (65,02 mg/100 g). Dentre as cultivares cozidas, a com maior teor de flavonoides foi a cultivar BRS Milênio (52,34 mg/100 g), ao passo que a cultivar BRS Tumucumaque apresentou os

menores teores destes compostos antes e após o cozimento, com 45,80 e 36,11 mg/100 g, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Conteúdo de flavonoides totais em cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

	Processamento	Caldo de cocção	
Cultivares	Cru	Cozido	(mg EQ*/100 g)
Cultivales	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP
BRS Milênio	65,02 ± 0,23 ^a A	$52,34 \pm 0,06^{b} A$	24,27 ± 0,01° A
BRS Aracê	58,35 ± 0,11 ^a B	42,56 ± 0,19 ^b B	17,20 ± 0,08° B
BRS Tumucumaque	45,80 ± 0,31 ^a C	36,11 ± 0,25 ^b C	14,90 ± 0,03° C
BRS Xiquexique	67,96 ± 0,54 ^a DA	41,01 ± 0,44 ^b DB	20,17 ± 0,01° D

^{*} Equivalentes à Quercetina (EQ).

Média de três repetições + desvio-padrão (DP).

Letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não apresentam diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05), segundo ANOVA e o teste de *Tukey*, respectivamente.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Para os caldos de cocção, observou-se uma transferência significativa de flavonoides (p<0,05) para o caldo de cocção na cultivar BRS Milênio (24,27 mg/100 g).

Para Behling et al., (2004), o teor de flavonoides em alimentos consumidos diariamente é de 44 mg em cereais, 79 mg em batatas, 45 mg em grãos e nozes e 162 mg em vegetais e ervas. Apesar da redução do conteúdo de flavonoides após o cozimento, as cultivares de feijão-caupi continuaram com teores expressivos destes compostos. Comparando-se com frutas brasileiras, as cultivares de feijão-caupi avaliadas foram superiores aos teores observados por Barreto et al., (2009) em frutos tropicais brasileiros de nêspera (24,3 \pm 0,2 mg EQ/100 g), jaca (18,3 \pm 2,9 mg EQ/100 g), nectarina (23,7 \pm 1,2 mg EQ/100 g) e carambola (42,6 \pm 2,3 mg EQ/100 g).

Wang et al., (2008) ao analisarem 40 acessos de legumes selecionados, dentre eles feijão-caupi, verificaram elevados teores de flavonoides totais para as amostras de feijão-caupi nos anos de 2004 (441,9 µg/g) e 2005 (252,9 µg/g). O feijão-caupi contém alto teor dos flavonoides miricertina e quercetina e baixos teores de genisteína, kaempferol e daidzeína.

O cozimento pode promover a destruição dos compostos bioativos, incluindo os flavonoides, ou estes podem ser eliminados para o caldo de cocção. Assim, isto pode justificar a redução observada no conteúdo de flavonoides no estudo após o cozimento.

5.3.3 Aminas Bioativas

A Tabela 5 mostra o conteúdo de poliaminas nas cultivares de feijão-caupi antes e após o cozimento e nos caldos de cocção. Nos grãos de feijão-caupi analisados, foram quantificadas as poliaminas espermina e espermidina. O processamento térmico alterou de forma significativa (p<0,05) o conteúdo de poliaminas no feijão, com redução após o cozimento.

Tabela 5 – Conteúdo de poliaminas em cultivares de feijão-caupi antes e após o cozimento e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

		Processam	Caldo de	
Aminas	Cultivar	Cru	Cozido	cocção (mg/Kg)
		Média	Média	Média
	BRS Milênio	106,98 ± 9,75 ^a A	$37,67 \pm 2,19^{b} A$	$2,44 \pm 0,10^{\circ} A$
Espermi-	BRS Aracê	74,68 ± 2,41 ^a B	$28,54 \pm 2,54^{b}$ B	$1,57 \pm 0,02^{c}$ B
dina	BRS Tumucumaque	79,37 ± 4,87 ^a C	30,32 ± 13,40 ^b C	0,86 ± 0,00° C
	BRS Xiquexique	69,15 ± 3,99 ^a D	$29,47 \pm 2,32^{b}$ DBC	$1,09 \pm 0,01^{c} D$
	BRS Milênio	13,53 ± 3,91 ^a A	12,68 ± 1,11 ^b A	$1,94 \pm 0,01^{c}$
Esparmi	BRS Aracê	25,26 ± 3,44 ^a B ^(*)	17,84 ± 1,53 ^b BCD (*)	nd**
Espermi- na	BRS Tumucumaque	36,80 ± 2,45 ^a C ^(*)	17,59 ± 2,33 ^b CBD ^(*)	nd**
	BRS Xiquexique	43,43 ± 4,88 ^a D ^(*)	15,32 ± 2,56 ^b DBC (*)	nd**

Média de três repetições.

Letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não apresentam diferença estatística significativa entre as médias (p<0,05), segundo o teste de Tukey. (*) Letras minúsculas iguais não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05), segundo o teste t de Student. ** Não detectado. Fonte: Dados da pesquisa.

O conteúdo de poliaminas foi estatisticamente diferente (p<0,05) entre todas as cultivares cruas analisadas, com o maior conteúdo de espermidina na cultivar BRS Milênio (106,98 mg/Kg), seguido da BRS Tumucumaque (79,37 mg/Kg) e BRS Aracê (74,68 mg/Kg). Para a espermina, o maior teor foi verificado nas cultivares

cruas BRS Xiquexique (43,43 mg/Kg), seguido da BRS Tumucumaque (36,80 mg/Kg) e BRS Aracê (25,26 mg/Kg).

Para os grãos cozidos, observou-se um maior conteúdo de espermidina na cultivar BRS Milênio, com 37,67 mg/Kg, ao passo que esta cultivar apresentou 12,68 mg/Kg de espermina, o menor verificado dentre as cultivares. Segundo a Tabela 5, pequenas quantidades de poliaminas foram obtidas nos caldos de cocção, com ausência de espermina nos caldos das cultivares BRS Aracê, BRS Tumucumaque e BRS Xiquexique.

A Figura 10 mostra o conteúdo de poliaminas totais (espermina + espermidina), segundo as cultivares e o tipo de processamento. As poliaminas foram superiores nas cultivares cruas, destacando-se a cultivar BRS Milênio e BRS Tumucumaque. Perdas significativas destas substâncias foram verificadas após o cozimento na faixa de 53,3% a 60,2%. Foi observada diferença estatística significativa entre as cultivares cruas (p = 0,003) e cozidas (p = 0,028) em relação aos níveis de poliaminas totais, segundo ANOVA.

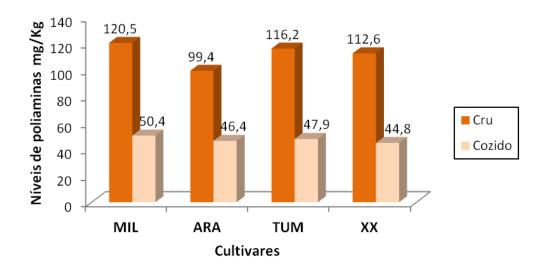


Figura 10 – Conteúdo de poliaminas nas cultivares de feijão-caupi antes e após o cozimento.

Legenda: MIL = BRS Milênio; ARA = BRS Aracê; TUM = BRS Tumucumaque; XX = BRS Xiquexique.

A presença de espermidina e espermina foi esperada para as cultivares de feijão-caupi, pois as poliaminas estão presentes naturalmente em alimentos vegetais. Corroborando com os resultados de Kalac e Krausová (2005), um maior

conteúdo de espermidina em relação à espermina em alimentos vegetais também foi esperado. Para a espermidina, após um levantamento bibliográfico, estes autores verificaram teores que variaram de 7,7 – 8,8 mg/Kg em feijões verdes cozidos, 33,2 – 62,1 mg/Kg na soja e 2,9 – 88,4 mg/Kg em ervilhas verdes, o que demonstra os resultados superiores e relevantes da presente pesquisa para as cultivares cruas de feijão-caupi.

Resultados similares aos da presente pesquisa foram observados por Lima et al., (2006) ao avaliarem 10 alimentos tipicamente consumidos pelo povo brasileiro, incluindo o feijão carioca (*Phaseolus vulgaris* L.). Os autores verificaram a predominância de espermina e espermidina no feijão, com diminuição destas substâncias após o cozimento da leguminosa. Os teores de espermidina variaram de 1,30 e 0,85 ug/g e os de espermina 2,62 e 2,28 ug/g para o feijão cru e cozido, respectivamente.

Kalac et al., (2005) analisaram o teor de poliaminas em 21 alimentos, que incluíram batatas cozidas, grãos processados, frutas e vegetais frescos, e obtiveram teores de espermina na faixa de 0 – 19,1 mg/Kg, com destaque para a soja seca com teor médio de 4 mg/Kg. Enquanto em ervilhas, observou-se teores de espermidina e espermina de 46,6 mg/kg e 3,8 mg/kg, respectivamente, em estudo de Kalac; Svecová e Pelikánová, (2002). Mesmo após o cozimento, os dados observados no presente estudo foram superiores aos da literatura citada para outras leguminosas (Tabela 5).

Considerando os dados obtidos no presente estudo, há a necessidade de mais pesquisas que visem à identificação e quantificação do teor de poliaminas em feijões, e o comportamento destes frente às mudanças nas condições de armazenamento e processamento, visto que estas informações são importantes para o planejamento de dietas no manejo nutricional de pacientes saudáveis ou com determinadas patologias.

5.3.4 Antocianinas totais e Flavanois

No presente estudo não foi identificada a presença de antocianinas totais e flavanois nas amostras de feijão-caupi antes e depois do cozimento.

Pesquisas que busquem a identificação e quantificação de antocianinas (HA et al., 2010a, 2010b) e flavanois ou taninos condensados (OJWANG; DYKES;

AWIKA, 2012; OJWANG et al., 2013) em amostras de feijão-caupi foram desenvolvidas. Nestes estudos, são avaliados basicamente genótipos, cultivares e linhagens de tegumento escuro, pois estes compostos bioativos concentram-se nesta parte do grão.

Resultados semelhantes foram verificados por Huber (2012) na avaliação de feijões comuns das cultivares BRS 9435-cometa (marrom), Xamego (preta) e a linhagem G-2358 (branca). Como resultado, obteve-se o maior teor de taninos na cultivar Xamego crua (11,21 mg de catequina/g), mas não foi detectado a presença de tais compostos na linhagem G-2358. Corroborando as afirmações anteriores, em estudo de Ranilla; Genovese e Lajolo, (2009), não foram detectados taninos condensados em feijões preto e marrom cozidos, sugerindo que isso foi devido à formação de complexos insolúveis entre proteínas e taninos e entre carboidratos e taninos em grãos íntegros, levando a não extração dos compostos pelo solvente e, portanto, a não detecção dos mesmos no método utilizando o reagente vanilina.

Em pesquisa de Pinheiro (2013), que avaliou três genótipos de feijão-caupi, Pingo de Ouro 1-2, MNC03-737F-5-9 e MNC03-737F-5-4, aquele com coloração marrom e os demais com coloração clara, observou-se diferença estatisticamente significativa no conteúdo de antocianinas totais no feijão-caupi cru. A cultivar Pingo de Ouro 1-2 apresentou maior conteúdo (27,73 mg/100 g), seguida da linhagem MNC03-737F-5-9 e MNC03-737F-5-4 com 10,42 mg/100 g e 8,33 mg/100 g. Entretanto, não foram detectadas antocianinas nos genótipos cozidos, ressaltandose que a metodologia utilizada no referido estudo foi diferente.

Ojwang et al., (2013) ao analisarem seis diferentes genótipos de feijão-caupi quanto ao perfil de taninos condensados (ou proantocianidinas) não identificaram a presença destes compostos utilizando o teste HCI-vanilina em genótipos de feijão-caupi de coloração branca e verde. Os autores sugerem que o acúmulo destes compostos é geneticamente controlado.

5.4 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante das cultivares de feijão-caupi analisada pelo método de captura dos radicais livres DPPH e ABTS, antes e após o cozimento, está demonstrada na Tabela 6. Verificou-se uma diminuição estatisticamente significativa na atividade antioxidante das cultivares estudadas, após o cozimento.

Tabela 6 – Atividade antioxidante segundo o método DPPH e ABTS em cultivares de
feijão-caupi cruas e cozidas e nos caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

	Cultivana	Processa (µmol TEA	Caldo de cocção (µmol TEAC*/100 g)	
Método	Cultivares	Cru	Cozido	
		Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP
	BRS Milênio	566,0 ± 9,67 ^a A	$349,7 \pm 5,87^{b} A$	286,6 ± 3,76° A
DPPH BR	BRS Aracê	$614,7 \pm 5,43^a~B$	$336,1 \pm 4,99^{b} B$	$167,9 \pm 2,98^{c}B$
	BRS Tumucumaque	$551,5 \pm 4,89^a$ C	278,4 ± 5,23 ^b C	$140,2 \pm 2,09^{c}$ C
	BRS Xiquexique	$575,4 \pm 7,98^a$ D	$419.8 \pm 6.80^{b}\mathrm{D}$	$225,8 \pm 2,56^{c} D$
	BRS Milênio	655,6 ± 5,87 ^a A	552,1 ± 4,78 ^b A	$335,9 \pm 3,56^{c} A$
ABTS	BRS Aracê	660,1 \pm 7,98 $^{\mathrm{a}}$ BA	$523,4 \pm 7,32^{b}B$	$174,4 \pm 8,65^{c}B$
ADIS	BRS Tumucumaque	$556,7 \pm 8,65^a$ C	420,6 ± 9,43 ^b C	154,8 ± 4,85° C
	BRS Xiquexique	$608,5 \pm 9,09^{a}$ D	494,6 ± 1,43 ^b D	$204,5 \pm 4,12^{c} D$

^{*} Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox (TEAC).

Média de três repetições <u>+</u> desvio-padrão (DP).

Letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não apresentam diferença estatisticamente significativa entre as médias (p<0,05), segundo ANOVA e o teste de *Tukey*, respectivamente. Fonte: Dados da pesquisa.

Nos dois métodos avaliados, dentre as cultivares cruas, a cultivar BRS Aracê apresentou maior atividade antioxidante. Entretanto, observou-se comportamento diferenciado para as cultivares cozidas, onde pelo método DPPH destacou-se a cultivar BRS Xiquexique (419,8 µmol TEAC/100 g) e pelo método ABTS a cultivar BRS Milênio (552,1 µmol TEAC/100 g).

Em ambos os métodos analisados, perdas de compostos antioxidantes significativas (p<0,05) foram verificadas nos caldos de cocção, com destaque para o caldo da cultivar BRS Milênio.

Xu e Chang (2012) ao analisarem os efeitos de promoção da saúde relacionados à atividade antioxidante de 13 legumes consumidos nos Estados Unidos, dentre eles ervilha, lentilha, soja, grão-de-bico, feijão-caupi e feijões comuns, verificaram que a atividade antioxidante pelo método DPPH variou de 107 μmol TEAC/100 g em soja amarela a 1940 μmol TEAC/100 g em feijões pretos. Os resultados obtidos na presente pesquisa pelo método DPPH foram superiores aos valores observados por aqueles autores em amostras de ervilhas amarelas (358 μmol TEAC/100 g), grão-de-bico (294 μmol TEAC/100 g), ervilhas verdes (277 μmol

TEAC/100 g) e soja amarela (107 μmol TEAC/100 g) e inferiores ao obtido em feijãocaupi de tegumento escuro (707 μmol TEAC/100 g).

Resultados superiores aos da presente pesquisa foram verificados por Deng et al., (2013), que avaliaram amostras de feijão-caupi comercializadas na China, obtendo elevada capacidade antioxidante pelo método ABTS (1727 – 2312 µmol TEAC/100 g) e elevados teores de compostos fenólicos (717 – 939 mg GAE/100 g).

Siddhuraju e Becker (2007), em estudo com duas variedades de feijão-caupi (marrom clara e marrom escura) cru e processado obtiveram uma redução significativa (p < 0,05) da atividade antioxidante nas amostras após o processamento nos métodos avaliados (DPPH e ABTS). Em estudo de Xu e Chang (2009) que analisaram a influência do processamento térmico nas propriedades antioxidantes de feijões comuns, observaram reduções nos valores de DPPH que foram de 46 – 67%. Além disso, estes autores concluíram que o cozimento a pressões elevadas promove menor tempo de cocção (10 minutos) que o executado em pressão atmosférica, além de menores perdas de substâncias antioxidantes (compostos fenólicos) para a água de cocção.

Pinheiro (2013), ao avaliar diferentes genótipos de feijão-caupi, obteve para a cultivar Pingo de Ouro 1-2 valores de 61,88 µmol TEAC/g para o feijão cru e 50,52 µmol TEAC/g para o feijão cozido, com redução estatisticamente significativa após o cozimento. O mesmo comportamento não foi observado para as linhagens, onde não houve diferença estatística significativa entre a atividade antioxidante das linhagens cruas e cozidas, avaliadas pelo método ABTS.

Resultados discordantes aos do presente estudo foram observados por Marathe et al., (2011), que analisaram variedades de feijão-caupi com tegumento vermelho e marrom. Verificou-se elevada capacidade antioxidante pelos métodos DPPH (valores maiores que 400 und DPPH/g de amostra) e ABTS (valores maiores que 12.0 µmol TEAC/g de amostra). As variedades estudadas possuíram elevados teores de compostos fenólicos, devido à coloração do tegumento, o que refletiu na capacidade antioxidante. Isto pode justificar as diferenças observadas na presente pesquisa, pois os feijões analisados possuíam tegumento de coloração clara (branco e verde).

Contudo, os resultados do presente estudo foram superiores aos verificados por Oboh (2006), que avaliou a habilidade de amostras de feijão-caupi cruas (duas cultivares de tegumento branco e três marrons) em sequestrar o radical livre DPPH,

obtendo porcentagens de inibição do radical livre na faixa de 5,5 – 29,9%. No presente estudo, foram observadas porcentagens elevadas de inibição do radical DPPH, que variaram de 40 – 50% para as cultivares cruas e após o cozimento de 25 – 40%.

Para Melo et al., (2009), a comparação da ação antioxidante de vegetais crus e cozidos é complicada e deve-se levar em consideração que o teor dos compostos bioativos em vegetais, em termos quantitativos e qualitativos, varia em função de fatores intrínsecos (cultivar, variedade, estádio de maturação) e extrínsecos (condições climáticas e edáficas). Assim, a retenção destes constituintes em vegetais cozidos pode estar relacionada com o seu teor inicial e as condições de processamento aplicadas.

Assim, a redução da ação antioxidante verificada no presente estudo pode ter ocorrido devido ao processamento térmico promover a destruição de compostos bioativos levando a redução dos mesmos, e/ou a formação de novos compostos com ação pró-oxidante.

Dentre os compostos bioativos analisados, verificou-se forte correlação entre os teores de compostos fenólicos e dentre estes os flavonoides totais, dos extratos dos feijões e a atividade antioxidante avaliada pelos dois métodos utilizados (Tabelas 7 e 8).

Assim, os compostos fenólicos, especificamente os flavonoides, contribuíram para a elevada atividade antioxidante das cultivares analisadas, visto que a cultivar Aracê crua apresentou o maior teor de compostos fenólicos, que se refletiu na sua elevada capacidade de sequestrar os radicais livres DPPH e ABTS.

Baseado nas Tabelas 7 e 8, os valores das correlações entre fenólicos totais e flavonoides com os testes de determinação da atividade antioxidante foram elevados, corroborando os relatos de outros pesquisadores, como Boateng et al., (2008); Marathe et al., (2011); Xu; Chang, (2012) ao avaliarem leguminosas.

Tabela 7 – Correlação entre os conteúdos de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (DPPH e ABTS) em relação às cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas e os caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

Atividade	Cultivar	Cru	Cozido	Caldo de cocção
antioxidante			R ²	
	BRS Milênio	0,983	0,967	0,754
	BRS Aracê	0,976	0,982	0,648
DPPH	BRS Tumucumaque	0,934	0,972	0,721
	BRS Xiquexique	0,942	0,959	0,641
	BRS Milênio	0,935	0,938	0,657
	BRS Aracê	0,954	0,899	0,745
ABTS	BRS Tumucumaque	0,859	0,902	0,598
	BRS Xiquexique	0,934	0,978	0,698

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 8 – Correlação entre os conteúdos de flavonoides totais e atividade antioxidante (DPPH e ABTS) em relação às cultivares de feijão-caupi cruas e cozidas e os caldos de cocção. Teresina-Piauí, 2014.

Atividade		Cru	Cozido	Caldo de cocção
antioxidante	Cultivar		R ²	
	Milênio	0,901	0,919	0,834
	Aracê	0,919	0,945	0,739
DPPH	Tumucumaque	0,920	0,951	0,756
	Xiquexique	0,913	0,908	0,831
	Milênio	0,906	0,917	0,750
	Aracê	0,978	0,932	0,845
ABTS	Tumucumaque	0,919	0,974	0,760
	Xiquexique	0,905	0,910	0,842

Fonte: Dados da Pesquisa.

Hassimoto et al. (2005) enfatizaram que a atividade antioxidante não decorre de um ou outro composto isolado, mas do sinergismo destes, resultando na

atividade antioxidante total do alimento. Neste estudo, acredita-se que a atividade antioxidante das cultivares de feijão-caupi analisadas deve-se, basicamente, aos compostos bioativos da classe dos fenólicos totais, os quais se destacaram os flavonoides totais, dentre os compostos bioativos avaliados.

De um modo geral, as cultivares estudadas antes e após o cozimento apresentaram o teor de compostos bioativos e atividade antioxidante elevada, estando de acordo com vários estudos, reforçando o papel do feijão como alimento funcional. O consumo dos grãos cozidos com o caldo de cocção contribuiu para a retenção de micronutrientes e substâncias com propriedades antioxidantes, tais como os compostos fenólicos e flavonoides. Este aspecto é importante na promoção da saúde, recomendando-se a inclusão do feijão-caupi na alimentação e/ou da farinha de feijão-caupi em produtos alimentícios, com o objetivo de auxiliar na redução do risco de doenças crônicas não transmissíveis, como doenças cardiovasculares, diabetes e câncer.

6. CONCLUSÕES

- ✓ O cozimento afetou a composição centesimal das cultivares de feijão-caupi, com aumento no teor de umidade para todas as cultivares e de proteínas apenas para as cultivares BRS Milênio e BRS Aracê, e perdas no conteúdo de minerais, lipídeos e carboidratos.
- ✓ Para os compostos bioativos, a cultivar BRS Aracê apresentou os maiores conteúdos de compostos fenólicos totais antes e após o cozimento, enquanto as cultivares BRS Xiquexique e BRS Milênio possuíram elevados teores de flavonoides totais antes do cozimento e a BRS Milênio após.
- ✓ Não foi detectada a presença de antocianinas e flavanois nas cultivares, demonstrando que estes compostos têm sua distribuição influenciada pelo genótipo.
- ✓ Para o conteúdo de aminas bioativas, foram identificadas as poliaminas espermina e espermidina, destacando-se as cultivares BRS Milênio e BRS Tumucumaque, com perdas destas substâncias após o cozimento.
- ✓ Para a atividade antioxidante, observaram-se comportamentos diferenciados para cada cultivar nos dois métodos avaliados. Antes do cozimento, a cultivar BRS Aracê apresentou maior atividade antioxidante pelos dois métodos avaliados DPPH e ABTS. Após o cozimento, a cultivar de destaque pelo método DPPH foi a BRS Xiquexique e pelo método ABTS foi a BRS Milênio.
- ✓ Os compostos fenólicos totais, especificamente os flavonoides, foram os principais compostos bioativos a contribuir para a atividade antioxidante das cultivares de feijão-caupi, confirmado pela elevada correlação verificada.
- ✓ No geral, mesmo após o cozimento das cultivares, estas mantiveram características nutritivas e funcionais relevantes, recomendando-se o consumo do feijão-caupi com o caldo de cocção para retenção de compostos com propriedades antioxidantes.

7. REFERÊNCIAS

- ADÃO, R. C.; GLÓRIA, M. B. A. Bioactive amines and carbohydrate changes during ripening of 'Prata' banana (*Musa acuminate* x M. *balbisiana*). **Food Chemistry**, v. 90 n. 4, p. 705-711, 2005.
- ADEBOOYE, O. C.; SINGH, V. Effect of cooking on the profile of phenolics, tannins, phytate, amino acid, fatty acid and mineral nutrients of whole-grains and decorticated vegetable cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.). **Journal of Food Quality**, v. 30, n. 6, p. 1101-1120, 2007.
- AKOND, G. M.; CRAWFORD, H.; BERTHOLD, J.; TALUKDER, Z. I.; HOSSAIN, K. Minerals (Zn, Fe, Ca and Mg) and antinutrient (phytic acid) constituents in common bean. **American Journal of Food Technology**, v. 6, n. 3, p. 235-243, 2011.
- ANDRADE, D. F. Estatística para as ciências agrárias e biológicas: com noções de experimentação. 2. ed. Florianópolis: Ed. da UFSC, 2010, 470 p.
- ANDRADE, E. C. B.; BARROS, A. M.; MAGALHÃES, A. C. P.; CASTRO, L. L. C.; TAKASEI, I. Comparação dos teores de cobre e zinco em leguminosas cruas e após serem processadas termicamente em meio salino e aquoso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 316-318, 2004.
- ANDRADE, F. N.; ROCHA, M. M.; GOMES, R. L. F.; FREIRE FILHO, F. R.; RAMOS, S. R. R. Estimativas de parâmetros genéticos em genótipos de feijão-caupi avaliados para feijão fresco. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 41, n. 2, p. 253-258, 2010.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.
- AOAC, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16. ed. Arlington: AOAC, 2005.
- AVANZA, M.; ACEVEDO, B.; CHAVES, M.; AÑÓN, M. Nutritional and anti-nutritional components of four cowpea varieties under thermal treatments: Principal component analysis. **LWT Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p.148-157, 2013.
- BANDEIRA, C. M.; EVANGELISTA, W. P.; GLÓRIA, M. B. A. Bioactive amines in fresh, canned and dried sweet corn, embryo and endosperm and germinated corn. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1355-1359, 2012.
- BARDOCZ, S. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, n. 10, p. 341-346, 1995.
- BARRETO, G. P. M.; BENASSIB, M. T.; MERCADANTE, A. Z. Bioactive compounds from several tropical fruits and correlation by multivariate analysis to free radical

- scavenger activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 20, n. 10, p. 1856-1861, 2009.
- BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.
- BEHLING, E. B.; SENDÃO, M. C.; FRANCESCATO, H. D. C.; ANTUNES, L. M. G.; BIANCHI, M. L. P. Flavonóide quercetina: aspectos gerais e ações biológicas. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 3, p. 285-292, 2004.
- BELANE, A. K.; DAKORA, F. D. Levels of nutritionally-important trace elements and macronutrients in edible leaves and grains of 27 nodulated cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.) genotypes grown in the Upper West Region of Ghana. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 99-105, 2011.
- BENNINK, M. R.; BARRETT, K. G. Total phenolic content in canned beans. **Bean Improvement Cooperative**, v. 47, p. 211-212, 2004.
- BLASA, M.; CANDIRACCI, M.; ACCORSI, A.; PIACENTINI, M. P.; ALBERTINI, M. C.; PIATTI, E. Raw *Millefiori* honey is packed full of antioxidants. **Food Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 217-222, 2006.
- BOATENG, J.; VERGHESE, M.; WALKER, L.T.; OGUTU, S. Effect of processing on antioxidant contents in selected dry beans (*Phaseolus* spp. L.). **LWT Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1541-1547, 2008.
- BOEN, T. R.; SOEIRO, B. T.; FILHO, E. R. P.; LIMA-PALLONE, J. A. Avaliação do teor de ferro e zinco e composição centesimal de farinhas de trigo e milho enriquecidas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences,** v. 43, n. 4, p. 589-596, 2007.
- BRANDT, K.; CHRISTENSEN, L. P.; HANSEN-MOLLER, J.; HANSEN, S. L.; HARALDSDOTTIR, J.; JESPERSEN, L.; PURUP, S.; KHARAZMI, A.; BARKHOLT, V.; FROKIAER, H.; KOBÆK-LARSEN, M. Health promoting compounds in vegetables and fruits: A systematic approach for identifying plant components with impact on human health. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7-8, p. 384-393, 2004.
- BRIGIDE, P.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Avaliação dos efeitos da cocção e irradiação na composição do feijão carioca (*Phaseolus vulgaris* L.). **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 22, n. 1, p. 97-102, 2011.
- CAI, R.; HETTIARACHCHY, N. S.; JALALUDDIN, M. High-performance liquid chromatography determination of phenolic constituents in 17 varieties of cowpeas. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 51, n. 6, p. 1623-1627, 2003.
- CAMPOS-VEGA, R.; REYNOSO-CAMACHO, R.; PEDRAZA-ABOYTES, G.; ACOSTAGALLEGOS, J. A.; GUZMAN-MALDONADO, S. H.; PAREDES-LOPES, O.; OOMAH, B. D.; LOARCA-PIÑA, G. Chemical composition and *in vitro* polysaccharide

fermentation of different beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Science**, v. 74, n. 7, p. 59-65, 2009.

CARBONELL, S. A. M.; CARVALHO, C. R. L.; PEREIRA, V. R. Qualidade tecnológica de grãos de genótipos de feijoeiro cultivados em diferentes ambientes. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 3, p. 369-379, 2003.

CARVALHO, A. F. U.; SOUSA, N. M.; FARIAS, D. F.; ROCHA-BEZERRA, L. C. B.; SILVA, R. M. P.; VIANA, M. P.; GOUVEIA, S. T.; SAMPAIO, S. S.; SOUSA, M. B.; LIMA, G. P. G.; MORAIS, S. M.; BARROS, C. C.; FREIRE FILHO, F. R. F. Nutritional ranking of 30 Brazilian genotypes of cowpeas including determination of antioxidant capacity and vitamins. **Journal of Food Composition and Analysis,** v. 26, n. 1-2, p. 81-88, 2012.

CASTÉLLON, R. E. R; ARAÚJO, F. M. M. C; RAMOS, M. V, ANDRADE-NETO, M.; FREIRE FILHO, F. R; GRANGEIRO, T. B; CAVADA, B. S. Composição elementar e caracterização da fração lipídica de seis cultivares de caupi. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 149-153, 2003.

CHAIEB, N.; GONZÁLEZ, J. L.; LÓPEZ-MESAS, M.; BOUSLAMA, M.; VALIENTE, M. Polyphenols content and antioxidant capacity of thirteen faba bean (*Vicia faba* L.) genotypes cultivated in Tunisia. **Food Research International**, v. 44, n. 4, p. 970–977, 2011.

CHEYNIER, V. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, suppl. 1, p. 223S-229S, 2005.

CHOUNG, M. G. CHOI, B. R; AN, Y. N; CHU, Y. H; CHO, Y. S. Anthocyanin profile of Korean cultivated kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7040-7043, 2003.

COSTA DE OLIVEIRA, A.; QUEIROZ, K. S.; HELBIG, E.; REIS, S. M. P. M.; CARRARO, F. O processamento doméstico do feijão comum ocasionou uma redução nos fatores antinutricionais fitatos e taninos, no teor de amido e em fatores de flatulência rafinose, estaquiose e verbascose. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**. Caracas, v. 51, n. 3, p. 276-283, 2001.

DE ANGELIS, R. C. **Fisiologia da nutrição**: fundamentos para nutrição e desnutrição. São Paulo: EDART/EDUSP, 1977, v. 1, p. 43-53.

DENG, G.; LIN, X.; XU, X.; GAO, L.; XIE, J.; LI, H. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 vegetables. **Journal of functional foods**, v. 5, n. 1, p. 260-266, 2013.

DORNAS, W. C.; OLIVEIRA, T. T.; RODRIGUES-DAS-DORES, R. G.; SANTOS, A. F.; NAGEM, T. J. Flavonóides: potencial terapêutico no estresse oxidativo. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. v. 28, n. 3, p. 241-249, 2007.

DUDONNÉ, S.; VITRAC, X.; COUTIÈRE, P.; WOILLEZ, M.; MÉRILLON, J-M.

- Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1768-1774, 2009.
- EGOUNLETY, M.; AWORH, O. C. Effect of soaking, dehulling, cooking and fermentation with *Rhizopus oligosporus* on the oligosaccharides, trypsin inhibitor, phytic acid and tannins of soybean (*Glycine max* Merr.), cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and groundbean (*Macrotyloma geocarpa* Harms). **Journal of Food Engineering**, v. 56, n. 2-3, p. 249-254, 2003.
- ELIASSEN, K. A.; REISTAD, R.; RISOEN, U.; RONNING, H. F. Dietary polyamines. **Food Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 273-280, 2002.
- EL-JASSER, A. S. H. Chemical and biological properties of local cowpea seed protein grown in Gizan Region. **International Journal of Agricultural and Biological Sciences**, [S.I.], v. 1, n. 2, p. 68-75, 2011.
- FANG, J.; CHAO, C. T.; ROBERTS, P. A.; EHLERS, J. D. Genetic diversity of cowpea [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.] in four West African and USA breeding programs as determined by AFLP analysis. **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 54, p.1197-1209, 2007.
- FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; BARRETO, P. D.; SANTOS, A. A. Melhoramento genético. In: FREIRE FILHO, F. R.; LIMA, J. A. A.; RIBEIRO, V. Q. (Ed.). **Feijão-caupi: avanços tecnológicos**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. p. 29-92.
- FREIRE FILHO, F. R. RIBEIRO, V. Q.; ROCHA, M. M.; DAMASCENO E SILVA, K. J.; NOGUEIRA, M. S. R.; RODRIGUES, E. V. **Feijão-caupi no Brasil: Produção, Melhoramento genético, Avanços e Desafios**. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2011, 84 p.
- FREIRE FILHO, F. R.; ROCHA, M. de M.; RIBEIRO, V. Q.; SITTOLIN, I. N. Avanços e perspectivas da cultura do feijão-caupi. In: ALBUQUERQUE, A. C. S.; SILVA, A. G. (Ed.) **Agricultura tropical: quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, v. 1, 2008, p. 235-250.
- FROTA, K. M. G.; MORGANO, M. A.; SILVA, M. G.; ARAÚJO, M. A. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R. Utilização da farinha de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp) na elaboração de produtos de panificação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 30, suppl. 1, p. 44-50, 2010.
- FROTA, K. M. G.; SOARES, R. A. M.; ARÊAS, J. A. G. Composição química do feijão caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp), cultivar BRS Milênio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 28, n. 2, p. 470-476, 2008.
- GABORIAU, F.; VAULTIER, M.; MOULINOUX, J.; DELCROS, J.; Antioxidative properties of natural polyamines and dimethylsilane analogues. **Redox Report**, v. 10, n. 1, p. 9-18, 2005.

- GIAMI, S. Y. Compositional and nutritional properties of selected newly developed lines of Cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 7, p. 665-673, 2005.
- GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, 2007.
- GRANITO, M.; PAOLINI, M.; PÉREZ, Polyphenols and antioxidant capacity of *Phaseolus vulgaris* stored under extreme conditions and processed. **LWT Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 994–999, 2008.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. In: R. E. Wrolstad (Ed.), Anthocyanins: Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry.** New York: J. Wiley, & and Sons, p.1-13, 2001.
- GU, L.; KELM, M. A.; HAMMERSTONE, J. F.; BEECHER, G.; HOLDEN, J.; HAYTOWITZ, D.; PRIOR, R. L. Screening of foods containing proanthocyanidins and their structural characterization using LC-MS/MS and thiolytic degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 25, p. 7513-7521, 2003.
- HA, T. J.; LEE, M.; JEONG, Y. N.; LEE, J. H.; HAN, S.; PARK, C.; PAE, S.; HWANG, C.; BAEK, I.; PARK, K. Anthocyanins in cowpea [*Vigna unguiculata* (L.) Walp ssp. *unguiculata*]. **Food Science Biotechnology**, v. 19, n. 3, p. 821-826, 2010a.
- HA, T. J.; LEE, M.; PARK, C.; PAE, S.; SHIM, K.; KO, J.; SHIN, S.; BAEK, I.; PARK, K. Identification and characterization of anthocyanins in yard-long beans (*Vigna unguiculata* ssp. *sesquipedalis* L.) by High-Perfomance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ionization/Mass Spectrometry (HPLC DAD ESI/MS) analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 2571- 2576, 2010b.
- HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2928-2935, 2005.
- HORWITZ, W.: LATIMER JR., G. (Eds.) **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2005. Cap. 50, methods 985.35 e 984.27, p.15-18. Current Through Revision 1, 2006.
- HUBER, K. Evidências da interação entre proteínas e taninos de feijão comum (*Phaseolus vulgaris*, L.) e seus efeitos na digestibilidade proteica. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em alimentos. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 19, n. 1, p. 97-108, 2008.
- HUMA, N.; ANJUM, F. M.; SEHAR, S.; KHAN, M. I.; HUSSAIN, S. Effect of soaking and cooking on nutritional quality and safety of legumes. **Nutrition & Food Science**,

- v. 38, n. 6, p. 570-577, 2008.
- IQBAL, A.; KHALIL, I. A.; ATEEQ, N.; KHAN, M. S. Nutritional quality of important food legumes. **Food Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 331-335, 2006.
- JENG, T. L.; SHIH, Y. J.; LAI, C. C.; WUA, M. T.; SUNG, J. M. Anti-oxidative characterization of NaN₃-induced common bean mutants. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 1006-1011, 2010.
- KALAC, P.; KRAUSOVÁ, P. A review of dietary polyamines: Formation, implications for growth and health and occurrence in foods. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 219-230, 2005.
- KALAC, P.; KRÍZEK, M.; PELIKÁNOVÁ, T.; LANGOVÁ, M.; VESKRNA, O. Contents of polyamines in selected foods. **Food Chemistry**, v. 90, p. 561-564, 2005.
- KALAC, P.; SVECOVÁ, S.; PELIKÁNOVÁ, T. Levels of biogenic amines in typical vegetable products. **Food Chemistry**, v. 77, n. 3, p. 349-351, 2002.
- KALPANADEVI, V.; MOHAN, V. R. Effect of processing on antinutrients and *in vitro* protein digestibility of the underutilized legume, *Vigna unguiculata* (L.) Walp subsp. *Unguiculata*. **LWT Food Science and Technology**, v. 51, n. 2, p. 455-461, 2013.
- KIM, D.; JEONG, S. W.; LEE, C. Y. Antioxidant capacity of phenolics phytochemicals from various cultivars pf plums. **Food Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 321-326, 2003.
- KOLEVA, I. I.; BEEK, T. A. V.; LINSSEN, J. P. H.; GROOT, A.; EVSTATIEVA, L. N. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. **Phytochemical Analysis**, v. 13, n. 1, p.8-17, 2002.
- KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicatíon de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.
- LARQUÉ, E.; SABATER-MOLINA, M.; ZAMORA, S. Biological significance of dietary polyamines. **Nutrition**, v. 23, n. 1, p. 87-95, 2007.
- LIMA, A. S.; GLÓRIA, M. B. A. Aminas Bioativas em Alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 70-79, 1999.
- LIMA, E. D. P de. A.; JERÔNIMO, E de. S.; LIMA, C. A de A.; GONDIM, P. J de. S.; ALDRIGUE, M. L.; CAVALCANTE, L. F. Características físicas e químicas de grãos verdes de linhagens e cultivares de feijão caupi para processamento tipo conserva. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 129-134, 2003.

- LIMA, G. P. P.; ROCHA, S. A.; TAKAKI, M.; RAMOS, P. R. R. Polyamines contents in some foods from Brazilian population basic diet. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 36, n. 4, p. 1294-1298, 2006.
- LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; SILVA, G. S. B.; LIMA, D. E. S. Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.). **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 53-57, 2004.
- LUTHRIA, D. L.; PASTOR-CORRALES, M. A. Phenolic acid content of fifteen dry edible beans (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 2-3, p. 205-211, 2005.
- MACHADO, H.; NAGEM, T. J.; PETERS, V. M.; FONSECA, C. S.; OLIVEIRA, T. T. Flavonoides e seu potencial terapêutico. **Boletim do Centro de Biologia Reprodução**. UFJF, v. 26, n. 1-2, p. 33-39, 2008.
- MAIA, F. M. M.; OLIVEIRA, J. T. A.; MATOS, M. R. T.; MOREIRA, R. A.; VASCONCELOS, I. M. Proximate composition, amino acid content and haemagglutinating and trypsin-inhibiting activities of some Brazilian *Vigna unguiculata* (L) Walp cultivars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 4, p. 453-458, 2000.
- MARATHE, S. A.; RAJALAKSHMI, V.; JAMDAR, S. N.; SHARMA, A. Comparative study on antioxidant activity of different varieties of commonly consumed legumes in India. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 9, p. 2005-2011, 2011.
- MARTÍNEZ-FLÓREZ, S.; GONZÁLEZ-GALLEGO, J.; CULEBRAS, J. M.; TUÑÓN, M. J. Los Flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. **Nutrición Hospitalaria**, v. 17, n. 6, p. 271-278, 2002.
- MATOS FILHO, C. H. A.; GOMES, R. L. F.; ROCHA, M. M.; FREIRE FILHO, F. R.; LOPES, A. C. A. Potencial produtivo de progênies de feijão-caupi com arquitetura ereta de planta. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 39, n. 2, p. 348-354, 2009.
- MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; SANTANA, A. P. M. Antioxidant capacity of vegetables submitted to thermal treatment. **Nutrire**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 85-95, 2009.
- MESQUITA, F. R.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. de; LIMA, R. A. Z.; ABREU, A. de F. B. Linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): composição química e digestibilidade protéica. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 4, p. 1114-1121, 2007.
- MOINARD, C.; CYNOBER, L.; BANDT, J. Polyamines: metabolism and implications in human diseases. **Clinical Nutrition**, v. 24, n. 2, p. 184-197, 2005.
- MOREIRA, A. V. B.; MANCINI-FILHO, J. Influence of spices phenolic compounds on lipoperoxidation and lipid profile of rats tissues. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 411-424, 2004.

- MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R.; FROTA, K. M.; MENESES, N. A.; MARTINS, L. S.; ARAÚJO, M. A. M. Utilização de biscoito à base de farinha de feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp) em pré-escolares com anemia ferropriva. In: II CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI. 2009, Teresina. **Anais...** Teresina: Embrapa Meio Norte, 2009, v.1. CD-ROOM.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.
- NICOLI, M. C.; ANESE, M.; PARPINEL, M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 3, p. 94-100, 1999.
- OBOH, G. Antioxidant properties of some commonly consumed and underutilized tropical legumes. **European Food Research Technology**, v. 224, n. 1, p. 61-65, 2006.
- OJWANG, L. O.; DYKES, L.; AWIKA, J. M. Ultra perfomance liquid chromatography tandem quadrupole mass spectrometry profiling of anthocyanins and flavonols in cowpea (*Vigna unguiculata*) of varying genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 3735-3744, 2012.
- OJWANG, L. O.; YANG, L.; DYKES, L.; AWIKA, J. Proanthocyanidin profile of cowpea (*Vigna unguiculata*) reveals catechin-o-glucoside as the dominant compound. **Food Cheminstry**, v. 139, n. 1-4, p. 35-43, 2013.
- OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009.
- OLIVEIRA, V. R de.; RIBEIRO, N. D.; JOST, E.; LONDERO, P. M. G. Qualidade nutricional e microbiológica de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) cozido com ou sem água de maceração. **Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 1912-1918, 2008.
- ONAL, A. A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1475–1486, 2007.
- PARRY, M. M.; KATO, M. do, S. A.; CARVALHO, J. G. de. Macronutrientes em caupi cultivado sob duas doses de fósforo em diferentes épocas de plantio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** Campina Grande, v. 12, n. 3, p.236–242, 2008.
- PEREIRA, E. J.; CARVALHO, L. M. J.; Dellamora-Ortiz, G. M.; CARDOSO, F. S. N.; CARVALHO, J. L. V.; VIANA, D. S.; FREITAS, S. C.; ROCHA, M. M. Effects of cooking methods on the iron and zinc contents in cowpea (*Vigna unguiculata*) to combat nutritional deficiencies in Brazil. **Food & Nutrition Research**, v. 58, n. 20694, 2014.

- PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006.
- PHILLIPS, R. D.; MCWATTERS, K. H.; CHINNAN, M. S.; HUNG, Y.; BEUCHAT, L. R.; SEFA-DEDEH, S.; SAKYI-DAWSON, E.; NGODDY, P.; NNANYELUGO, D.; ENWERE, J.; KOMEY, N. S.; LIU, K.; MENSA-WILMOT, Y.; NNANNA, I. A.; OKEKE, C.; PRINYAWIWATKUL, W.; SAALIA, F. K. Utilization of cowpeas for human food. **Field Crops Research**. v. 82, n. 2-3, p. 193-213, 2003.
- PINHEIRO, E. M. Caracterização Química, poder antioxidante e efeito do cozimento de genótipos de feijão-caupi. 2013. 65 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) Universidade Federal do Piauí, Piauí.
- POEL, T. F. B. V. D.; BLONK, J.; ZUILICHEM, D. J. V.; OORT, M. G. V. Thermal inactivation of lectins and trypsin inhibitor activity during steam processing of dry beans (*Phaseolus vulgaris*) and effects on protein quality. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 53, n. 2, p. 215-228, 1990.
- PRICE, M. L.; SCOYOC, S. V.; BUTLER, L. G. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 1214-1218, 1978.
- RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; LEONEL, A. J.; COSTA, N. M. B. Efeito do processamento doméstico sobre o teor de nutrientes e de fatores antinutricionais de diferentes cultivares de feijão comum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 28, n. 1, p. 200-213, 2008.
- RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; LEONEL, A. J.; COSTA, N. M. B.; REIS, F. P. Zinc bioavailability in different beans as affected by cultivar type and cooking conditions. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 573-581, 2010.
- RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; ROSA, C. O. B.; COSTA, N. M. B. Propriedades funcionais do feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). In: COSTA, N. M. B.; ROSA, C. O. B. **Alimentos funcionais: benefícios para a saúde**. Viçosa, 2008. 298 p.
- RANILLA, L. G.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Effect of different cooking conditions on phenolic compounds and antioxidant capacity of some selected brazilian bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n.13, p. 5734–5742, 2009.
- RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICEEVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABST radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- RIBEIRO, N. D. Potential for increasing the nutritional quality in common beans through plant breeding. **Semina: Ciências Agrárias**. Londrina, v. 31, supp.1, p. 1367-1376, 2010.

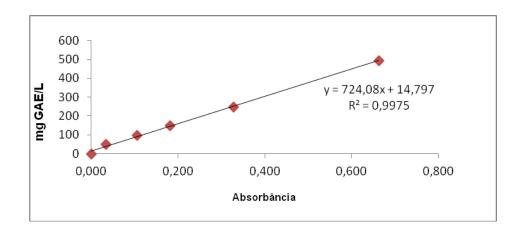
- RIOS, S. A.; ALVES, K. R.; COSTA, N. M. B.; MARTINO, H. S. D. Biofortificação: culturas enriquecidas com micronutrientes pelo melhoramento genético. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 56, n. 6, p. 713-718, 2009.
- ROCHA-GUZMÁN, N. E.; ANNETE, H.; GONZÁLEZ-LAREDO, R. F.; IBARRA PÉREZ, F. J.; ZAMBRANO-GALVÁN, G.; GALLEGOS-INFANTE, J. A. Antioxidant and antimutagenic activity of phenolic compounds in three different colour groups of common bean cultivars (*Phaseolus vulgaris*). **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 521–527, 2007.
- RODRIGUES, J. A.; RIBEIRO, N. D.; LONDERO, P. M. G.; FILHO, A. C.; GARCIA, D. C. Correlação entre absorção de água e tempo de cozimento de cultivares de feijão. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 1, p. 209-214, 2005.
- ROGINSKI, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 235-254, 2005.
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH.** Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2007a. 4 p.(Comunicado Técnico, nº 127).
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS** *. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2007b. 4 p.(Comunicado Técnico, nº 128).
- SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A. V. S. Caracterização físico-química do grânulo do amido do feijão caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.
- SATHE, S. K. Dry bean protein functionality. **Critical Reviews In Biotechnology**, v. 22, n. 2, p. 175-223, 2002.
- SIDDHURAJU, P.; BECKER, K. The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L) Walp.) seed extracts. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 10-19, 2007.
- SILVA, A. G.; ROCHA, L. C.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Caracterização físico-química, digestibilidade protéica e atividade antioxidante de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.). **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 20, n. 4, p. 591-598, 2009.
- SIMPLÍCIO, A. P. M. Desenvolvimento de pão integral enriquecido com farinha de cultivares de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). 2013. 61 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) Universidade Federal do Piauí, Piauí.

- SINGH, B. B.; AJEIGBE, H. A.; TARAWALI, S. A.; FERNANDEZ-RIVERA, S.; ABUBAKAR, M. Improving the production and utilization of cowpea as food and fodder. **Field Crops Research**, v. 84, n. 1-2, p. 169-177, 2003.
- SINGH, B. B.; EHLERS, J. D.; SHARMA, B.; FREIRE FILHO, F. R. Recent progress in cowpea breeding. In: FATOKUN, C. A.; TARAWALI, B. B.; SINGH, P. M.; KORMAWA, P. M.; TAMO, M. (Ed.). **Challenges and opportunities for enhancing sustainable cowpea production**. Ibadan: IITA, 2002, p. 22-40.
- SINGLETON, V. I.; ROSSI, J. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid agents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.
- SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**. Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.
- SOUZA e SILVA, S. M.; MAIA, J. M.; ARAÚJO, Z. B.; FREIRE FILHO, F. R. Composição Química de 45 Genótipos de Feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002. 2p. (Embrapa Meio-Norte. Documentos, 149).
- SREERAMA, Y. N.; SASHIKALA, V. B.; PRATAPE, V. M. Phenolic compounds in cowpea and horse gram flours in comparison to chickpea flour: Evaluation of their antioxidant and enzyme inhibitory properties associated with hyperglycemia and hypertension. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 156-162, 2012.
- SWAIN, T.; HILLS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica* I. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 1, p. 63-68, 1959.
- THANGADURAI, D. Chemical composition and nutritional potential of *Vigna unguiculata* ssp. Cylindrica (Fabaceae). **Journal of Food Biochemistry**, [S.I.], v. 29, n. 1, p. 88-98, 2005.
- THOMPSON, M. D.; THOMPSON, H. J.; BRICK, M. A.; McGINLEY J. N.; JIANG, W.; ZHU, Z.; WOLFE.; P. Mechanisms associated with dose-dependent inhibition of rat mammary carcinogenesis by dry bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Nutrition**. v. 138, n. 11, p. 2091-2097, 2008.
- USP, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos.** 2008. Disponível em: http://www.fcf.usp.br/tabela/index.asp. Acesso em: 27 nov. 2013.
- VALKO, M.; IZAKOVIC, M.; MAZUR, M.; RHODES, C.; TELSER, J. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Journal Molecular and Cellular Biochemistry.** [S.I.], v. 266, n. 1-2, p. 37-56, 2004.

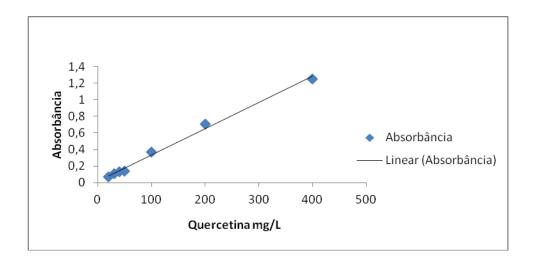
- VELLOZO, E. P.; FISBERG, M. The impact of food fortification on the prevention of iron deficiency. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**. São Paulo, v. 32, supp. 2, p. 134-139, 2010.
- VOLDEN, J.; BORGE, G. I. A.; BENGTSSON, G. B.; HANSEN, M.; THYGESEN, I. E.; WICKLUND, T. Effect of thermal treatment on glucosinolates and antioxidant-related parameters in red cabbage (*Brassica oleracea* L. ssp. *capitata* f. *rubra*). **Food Chemistry**, v. 109, n. 3, p. 595-605, 2008.
- VOLDEN, J.; BORGE, G. I. A.; HANSEN, M.; WICKLUND, T.; BENGTSSON, G. B. Processing (blanching, boiling, steaming) effects on the content of glucosinolates and antioxidant-related parameters in cauliflower (*Brassica oleracea* L. ssp. botrytis). **LWT Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 63-73, 2009.
- VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica** v. 23, n. 2, p. 141-149, 2008.
- WANG, M. L.; GILLASPIE, A. G.; MORRIS, J. B.; PITTMAN, R. N.; DAVIS, J.; PEDERSON, G. A. Flavonoid content in different legume germplasm seeds quantified by HPLC. **Plant Genetic Resources**: Characterization and Utilization, v. 6, n. 1, p. 62-69, 2008.
- XU, B.; CHANG, S. K. C. Total phenolic, phenolic acid, anthocyanin, flavan-3-ol, and flavonol profiles and antioxidant properties of Pinto and Black beans (*Phaseolus vulgaris* L.) as affected by thermal processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 4754-4764, 2009.
- XU, B.; CHANG, S. K. C. Reduction of antiproliferative capacities, cell-based antioxidant capacities and phytochemical contents of common beans and soybeans upon thermal processing. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 974-981, 2011.
- XU, B.; CHANG, S. K. C. Comparative study on antiproliferation properties and cellular antioxidant activities of commonly consumed food legumes against nine human cancer cell lines. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1287-1296, 2012.
- YANG, R.; LIN, S.; KUO, G. Content and distribution of flavonoids among 91 edible plant species. **Asian Pacific Journal of Clinical Nutrition**, v. 17, supp. 1, p. 275-279, 2008.
- ZIA-UL-HAQ, M.; AHMAD, S.; AMAROWICZ, R.; DE FEO, V. Antioxidant activity of the extracts of some cowpea (*Vigna unguiculata* (L) Walp) cultivars commonly consumed in Pakistan. **Molecules**, v. 18, n. 2, p. 2005-2017, 2013.

APÊNDICES

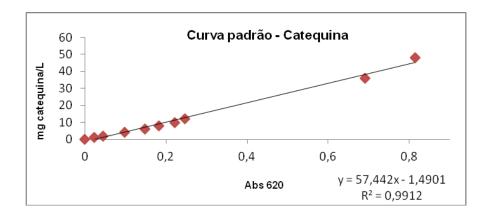
APÊNDICE A – Curva padrão de ácido gálico para determinação dos compostos fenólicos totais.



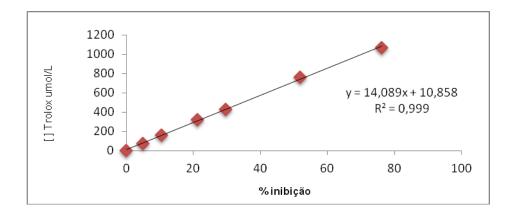
APÊNDICE B – Curva padrão de quercetina para determinação de flavonoides totais.



APÊNDICE C – Curva padrão de catequina para determinação dos flavanois totais.



APÊNDICE D - Curva padrão de Trolox utilizada na análise da atividade antioxidante pelo método DPPH.



APÊNCIDE E – Curva padrão de Trolox utilizada na análise da atividade antioxidante pelo método ABTS.

