

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DOS ALIMENTOS

Lidia Betina Hendges Pletsch

**AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO E CARACTERIZAÇÃO DE  
COMPOSTOS FENÓLICOS DE DIFERENTES  
CULTIVARES DE NOZ-PECÃ  
[*CARYA ILLINOINENSIS* (WANGENH) K. KOCH]**

Santa Maria, RS  
2021

**Lidia Betina Hendges Pletsch**

**AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
FENÓLICOS DE DIFERENTES CULTIVARES DE NOZ-PECÃ  
[*CARYA ILLINOINENSIS* (WANGENH) K. KOCH]**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Augusto Ballus

Coorientador: Prof. Dr. Roger Wagner

Santa Maria, RS  
2021

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Pletsch, Lídia Betina Hendges  
AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO E CARACTERIZAÇÃO DE  
COMPOSTOS FENÓLICOS DE DIFERENTES CULTIVARES DE NOZ-PECÃ  
[CARVA ILLINOINENSIS (WANGENH) K. KOCH] / Lídia Betina  
Hendges Pletsch.- 2021.  
78 p.: 30 cm

Orientador: Cristiano Augusto Ballus  
Coorientador: Roger Wagner  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, RS, 2021

1. Nogueira-pecã 2. Hidrólise ácida 3. Atividade  
antioxidante 4. Frutos secos 5. LC-DAD-MS/MS I. Ballus,  
Cristiano Augusto II. Wagner, Roger III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, LIDIA BETINA HENDGES PLETSCH, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Lidia Betina Hendges Pletsch

**AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
FENÓLICOS DE DIFERENTES CULTIVARES DE NOZ-PECÃ  
[*CARYA ILLINOINENSIS* (WANGENH) K. KOCH]**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos.**

**Aprovado em 03 de setembro de 2021:**



---

**Prof. Dr. Cristiano Augusto Ballus (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Milene Teixeira Barcia (UFSM)**



---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Helena Teixeira Godoy (UNICAMP)**

Santa Maria, RS  
2021

## RESUMO

### AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE DIFERENTES CULTIVARES DE NOZ-PECÃ [CARYA ILLINOINENSIS (WANGENH) K. KOCH]

AUTORA: Lidia Betina Hendges Pletsch  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Cristiano Augusto Ballus  
COORIENTADOR: Prof. Dr. Roger Wagner

O estado do Rio Grande do Sul é um grande produtor de noz-pecã devido aos fatores edafoclimáticos que contribuem significativamente para seu cultivo, além de incentivos que o governo oferece aos pequenos e médios produtores como uma fonte de renda extra. A noz-pecã está cada vez mais presente na mesa dos consumidores, contribuindo para uma alimentação saudável, sendo constituída por lipídios, vitaminas, minerais, proteínas e compostos benéficos ao organismo, como os compostos fenólicos, cujo consumo vem sendo correlacionado com menores probabilidades de desenvolvimento de diversas doenças devido sua ação antioxidante. As cascas da noz-pecã são muito utilizadas em chás devido seu alto poder antioxidante. O objetivo do presente trabalho visa avaliar, nas nozes e cascas de nove cultivares (Barton, Chickasaw, Imperial, Importada, Jackson, Melhorada, Mohawk, Pawnee e Shawnee) do estado do Rio Grande do Sul, o teor de lipídios totais, o perfil de ácidos graxos, a capacidade antioxidante, o teor de compostos fenólicos totais e a identificação e quantificação de compostos fenólicos individuais. Os lipídios foram determinados através do método de Bligh-Dyer e os ácidos graxos por GC-FID (cromatografia gasosa com detector por ionização em chama), sendo que estas análises foram realizadas apenas nas nozes. A composição fenólica total por Folin-Ciocalteu, a quantificação individual por LC-DAD-MS/MS (cromatografia líquida acoplada a detector de arranjo de diodos e espectrômetro de massas triplo quadrupolo) e a capacidade antioxidante pelo método ORAC (capacidade de absorção do radical de oxigênio), foram realizadas tanto para as nozes como para as cascas. A cultivar Imperial apresentou o menor teor de lipídios totais (51,15%) e a cultivar Importada o maior teor (63,18%). O ácido graxo majoritário encontrado em todas as cultivares foi o oleico, variando de 60,75 na cultivar Melhorada a 81,21% na cultivar Shawnee, seguido do ácido graxo linoleico com variação de 10,44 a 29,20%, nas cultivares Shawnee e Melhorada respectivamente, e palmítico com variação de 5,31 a 7,90%, nas cultivares Mohawk e Melhorada respectivamente. Os compostos fenólicos totais variaram nas nozes de 12,82 g equivalentes em ácido gálico (GAE).kg<sup>-1</sup> (Barton) a 22,07 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Mohawk) e nas cascas de 75,48 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Mohawk) a 239,92 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Pawnee). Por LC-DAD-MS/MS, foram identificados e quantificados cerca de 20 compostos nas nozes sem hidrólise e 15 compostos quando hidrolisadas, já para as cascas, também 20 compostos foram identificados e quantificados sem a aplicação da hidrólise e 17 compostos quando hidrolisadas. As classes de fenólicos que se destacam tanto nas nozes como nas cascas hidrolisadas ou não, são as dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos, e flavonoides, com os compostos majoritários ácido gálico, ácido elágico, ácido 4-hidroxibenzóico e ácido protocatecuico. A capacidade antioxidante variou nas nozes de 11,33 µmol equivalente em Trolox (TE).g<sup>-1</sup> (Barton) a 150,80 µmol TE.g<sup>-1</sup> (Pawnee) e nas cascas de 53,38 µmol TE.g<sup>-1</sup> (Mohawk) a 180,77 µmol TE.g<sup>-1</sup> (Shawnee). Diante do exposto, o presente trabalho traz à tona informações relevantes sobre a variabilidade do teor lipídico, perfil de ácidos graxos, composição fenólica e atividade antioxidante das nozes e suas cascas, das diferentes cultivares de noz-pecã comercializadas no estado do Rio Grande do Sul, contribuindo também com dados de grande valia para o setor da pecanicultura e enfatizando os benefícios do consumo deste fruto e da utilização das cascas como potenciais antioxidantes na indústria de alimentos. A informação a respeito do percentual lipídico que cada cultivar apresenta poderá auxiliar na escolha correta de determinadas cultivares para a indústria de óleos ou na escolha de nozes com menores teores de lipídios para aplicação em produtos de panificação ou confeitaria, a fim de evitar a rancificação dos produtos.

**Palavras-chave:** Nogueira-pecã. Hidrólise ácida. Atividade antioxidante. Frutos secos. Cultivares. LC-DAD-MS/MS.

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN DIFFERENT PECAN CULTIVARS [*CARYA ILLINOINENSIS* (WANGENH) K. KOCH]

AUTHOR: Lidia Betina Hedges Pletsch

ADVISOR: Cristiano Augusto Ballus

CO-ADVISOR: Roger Wagner

The state of Rio Grande do Sul is a large producer of pecan nut due to edaphoclimatic factors that significantly contribute to its cultivation, in addition to incentives that the government offers to small and medium producers as a source of extra income. Pecan is increasingly present on the table of consumers, contributing to a healthy diet, consisting of lipids, vitamins, minerals, proteins and compounds beneficial to the body, such as phenolic compounds, whose consumption has been correlated with lower probabilities of development of several diseases due to its antioxidant action. Pecan husks are widely used in teas due to their high antioxidant power. The objective of this work is to evaluate, in the nuts and shells of nine cultivars (Barton, Chickasaw, Imperial, Importada, Jackson, Melhorada, Mohawk, Pawnee and Shawnee) from the state of Rio Grande do Sul, the total lipid content, the profile of fatty acids, the antioxidant capacity, the content of total phenolic compounds and the identification and quantification of individual phenolic compounds. The lipids were determined using the Bligh-Dyer method and the fatty acids by GC-FID (gas chromatography with flame ionization detector), and these analyzes were carried out only on walnuts. Total phenolic composition by Folin-Ciocalteu, individual quantification by LC-DAD-MS/MS (liquid chromatography coupled to diode array detector and triple quadrupole mass spectrometer) and antioxidant capacity by ORAC method (radical absorption capacity) of oxygen were performed for both walnuts and shells. The cultivar Imperial had the lowest content of total lipids (51.15%) and the cultivar Importada the highest content (63.18%). The major fatty acid found in all cultivars was oleic, ranging from 60.75 in cultivar Melhorada to 81.21% in cultivar Shawnee, followed by linoleic fatty acid with variation from 10.44 to 29.20% in cultivars Shawnee and Improved respectively, and palmitic with a variation of 5.31 to 7.90%, in the cultivars Mohawk and Improved respectively. The total phenolic compounds ranged in walnuts from 12.82 g equivalent in gallic acid (GAE).kg<sup>-1</sup> (Barton) to 22.07 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Mohawk) and in shells from 75.48 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Mohawk) to 239.92 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Pawnee). By LC-DAD-MS/MS, about 20 compounds were identified and quantified in the walnuts without hydrolysis and 15 compounds when hydrolyzed, as for the shells, also 20 compounds were identified and quantified without the application of hydrolysis and 17 compounds when hydrolyzed. The classes of phenolics that stand out both in nuts and in hydrolyzed or non-hydrolyzed shells are hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids, and flavonoids, with the major compounds gallic acid, ellagic acid, 4-hydroxybenzoic acid and protocatechuic acid. The antioxidant capacity varied in walnuts from 11.33 μmol equivalent in Trolox (TE).g<sup>-1</sup> (Barton) to 150.80 μmol TE.g<sup>-1</sup> (Pawnee) and in the shells from 53.38 μmol TE.g<sup>-1</sup> (Mohawk) at 180.77 μmol TE.g<sup>-1</sup> (Shawnee). Given the above, the present work brings out relevant information about the variability of lipid content, fatty acid profile, phenolic composition and antioxidant activity of nuts and their shells, from different pecan cultivars sold in the state of Rio Grande do Sul, also contributing with data of great value to the pecan industry and emphasizing the benefits of consuming this fruit and using the peel as potential antioxidants in the food industry. The information about the lipid percentage that each cultivar presents may help in the correct choice of certain cultivars for the oil industry or in the choice of nuts with lower lipid contents for application in bakery or confectionery products, in order to prevent rancidity of the products.

**Keywords:** Pecan. Acid hydrolysis. Antioxidant activity. Dry fruits. Cultivate. LC-DAD-MS/MS.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Drupas de noz-pecã não maduras.....	15
Figura 2 – Frutos maduros de noz-pecã. ....	15
Figura 3 – Diferentes cultivares de noz-pecã.....	21
Figura 4 – Noz-pecã.....	25
Figura 5 – Cascas de noz-pecã.....	28
Figura 6 – Diagrama das principais classes e subclasses de compostos fenólicos encontrados em noz-pecã e suas cascas por LC-DAD-MS/MS.....	32

## MANUSCRITO

Figura 1. Teor de lipídios totais nas nove cultivares de noz-pecã.....	45
Figura 2. Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante de nozes e cascas de diferentes cultivares de noz-pecã.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais particularidades de cultivares de noz-pecã comercializadas no estado do RS.....	20
---	----

### MANUSCRITO

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos de nove cultivares de noz-pecã.....	48
Tabela 2. Validação do método em LC-DAD-MS/MS.....	52
Tabela 3. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos presentes nas nozes de diferentes cultivares por LC-DAD-MS/MS ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	58
Tabela 4. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos presentes nas cascas de diferentes cultivares por LC-DAD-MS/MS ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	60
Tabela suplementar 1. Otimização dos eventos de reação múltipla (MRM). ....	68



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
3.1	NOZ-PECÃ: ASPECTOS GERAIS .....	14
3.2	O CENÁRIO MUNDIAL DA NOZ-PECÃ .....	16
<b>3.2.1</b>	<b>A noz-pecã no Brasil</b> .....	<b>17</b>
3.2.1.1	<i>Importância econômica da noz-pecã no Brasil</i> .....	17
<b>3.2.2</b>	<b>A noz-pecã no Rio Grande do Sul</b> .....	<b>18</b>
3.2.2.1	<i>Projeto Pró-Pecã</i> .....	19
3.3	PRINCIPAIS CULTIVARES DE NOZ-PECÃ .....	19
3.4	INFLUÊNCIA DE FATORES EDAFOCLIMÁTICOS NO CULTIVO DA NOZ-PECÃ .....	22
<b>3.4.1</b>	<b>Solo</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Clima</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Ventos</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Exigências em horas de frio</b> .....	<b>23</b>
3.5	A NOZ-PECÃ .....	24
3.6	O ÓLEO DA NOZ-PECÃ .....	25
3.7	A CASCA DA NOZ-PECÃ .....	27
3.8	LIPÍDIOS NA NOZ-PECÃ .....	29
3.9	COMPOSTOS ANTIOXIDANTES EM NOZ-PECÃ .....	29
3.10	COMPOSTOS FENÓLICOS EM NOZ-PECÃ .....	30
3.11	HIDRÓLISE ÁCIDA .....	32
<b>4</b>	<b>MANUSCRITO:</b> .....	<b>34</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
2.1	REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS .....	38
2.2	RECEPÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS .....	38
2.3	DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS TOTAIS E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS POR CG-FID .....	39
2.4	PREPARO DOS EXTRATOS POLARES PARA ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS, CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR LC-DAD-MS/MS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE .....	40
<b>2.4.1</b>	<b>Remoção da gordura das nozes</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Preparo dos extratos das cascas e nozes</b> .....	<b>40</b>
2.5	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS .....	41
2.6	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR LC-DAD-MS/MS .....	41
2.7	VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....	42
2.8	PREPARO DOS EXTRATOS PARA INJEÇÃO NO LC-DAD-MS/MS .....	42
<b>2.8.1</b>	<b>Hidrólise ácida</b> .....	<b>42</b>
2.9	CAPACIDADE ANTIOXIDANTE - ORAC .....	43
2.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	44
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>

3.1	LIPÍDIOS TOTAIS .....	44
3.2	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS .....	46
3.3	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (ORAC).....	49
<b>3.3.1</b>	<b>Nozes .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Cascas .....</b>	<b>50</b>
3.4	CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR LC-DAD-MS/MS .....	51
<b>3.4.1</b>	<b>Resultados da validação do método .....</b>	<b>51</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Nozes e cascas não hidrolisadas.....</b>	<b>54</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Nozes e cascas hidrolisadas .....</b>	<b>55</b>
4	CONCLUSÃO .....	62
5	AGRADECIMENTOS .....	62
6	REFERÊNCIAS.....	63
7	DADOS SUPLEMENTARES .....	68
	REFERÊNCIAS.....	71

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de grãos e sementes oleaginosas, atualmente, tem aumentado devido à maior demanda da população por produtos saudáveis, em que o consumidor tem se atentado aos efeitos benéficos no organismo que este tipo de alimento pode lhe proporcionar e principalmente, a uma maior incorporação de fibras no que diz respeito a uma dieta balanceada. Estes podem servir como fonte de prebióticos no trato gastrointestinal, assim como, equilibrar a dieta ao fornecer minerais, vitaminas, gorduras saudáveis (ômega 3, 6 e 9) e compostos antioxidantes.

Os frutos secos, como as castanhas, amêndoas, avelãs e noz-pecã também apresentam estas características nutricionais, sendo cada vez mais inseridas na mesa da população mundial por apresentarem versatilidade na forma de seu consumo e por estarem relacionadas a um hábito de vida saudável.

No Brasil, a produção de frutos secos é voltada especialmente a castanha-do-Brasil, mais conhecida como castanha-do Pará, castanha-de-caju, macadâmia e noz-pecã (ORO, 2007). O mercado brasileiro que apresenta grande potencial para o cultivo da noz-pecã, tende a crescer a cada ano, visando a exportação da mesma para outros países. Os fatores edafoclimáticos do Rio Grande do Sul contribuem para uma alta produtividade do fruto, principalmente devido à exigência em horas de frio da qual a noqueira necessita. Também os incentivos oferecidos pelo governo, como a oferta de mudas, treinamentos para os produtores sobre a forma de cultivo, podas, adubação, irrigação e técnicas para evitar pragas e doenças na plantação são de suma importância para alavancar a economia do estado, incentivando a prática da cultura como uma fonte alternativa de renda ao pequeno e médio produtor.

A noz-pecã é consumida, principalmente, na sua forma *in natura*, podendo também ser incorporada em diversos produtos de panificação e confeitaria. Também pode ser consumida na forma de chá a partir da infusão de suas cascas.

Diversos estudos vêm sendo dirigidos à noz-pecã, avaliando o fruto, o óleo e os resíduos gerados pela indústria, como as cascas e a torta resultante da prensagem para obtenção do óleo (BOUALI et al., 2019; JUHAIMI et al, 2017; PRADO et al., 2013, SALVADOR et al., 2016, ROBBINS et al., 2015). Segundo ORO (2007), são necessários mais trabalhos para caracterizar melhor os tipos de nozes que são produzidos no sul do país, quanto às características físico-químicas e nutricionais, para ampliar as formas de utilização deste fruto.

Na composição da noz-pecã encontram-se quantidades significativas de lipídios monoinsaturados (ômega 9) e poli-insaturados (ômega 3 e 6), os quais podem contribuir para o aumento dos índices de HDL (*high density lipoprotein*) no sangue (VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007). Além disso, também são encontrados minerais (zinco, magnésio e selênio), importantes para o bom funcionamento do organismo, e compostos bioativos, entre eles os tocoferóis e os compostos fenólicos, os quais podem proteger nossas células saudáveis contra a ação de radicais livres (PRADO et al., 2013).

Em uma comparação feita por Anderson et al. (2001), a porção de 50 g de noz-pecã, possui uma quantidade elevada de compostos fenólicos (500 mg GAE) quando comparada a um copo de suco de maçã (117 mg em 240 mL), uma barra de chocolate ao leite (205 mg em 43 g) ou a uma taça de vinho tinto (372 mg em 150 mL). O autor também salienta a importância do consumo deste tipo de alimento devido à abundância de compostos fenólicos presentes na sua composição e estes, associados à diminuição de problemas cardiovasculares e propriedades anticarcinogênicas já relatadas em estudos *in vitro* e *in vivo*.

Neste contexto, busca-se avaliar detalhadamente o perfil fenólico e a capacidade antioxidante de nove cultivares diferentes de noz-pecã do estado do Rio Grande do Sul, analisando o fruto em suas diferentes partes, as nozes e cascas. Esta composição bioativa ainda não foi totalmente explorada, devido ao fato da noz-pecã apresentar uma grande variedade destes compostos e poucas cultivares terem sido estudadas em relação às tantas que existem no mundo. De posse destes dados, será possível traçar um panorama mais completo sobre o perfil fenólico das diferentes cultivares e sua atividade antioxidante. Além disso, contribuir para um destino mais proveitoso das cascas, como uma alternativa à substituição de antioxidantes sintéticos utilizados pela indústria, sendo que esta apresenta elevada atividade antioxidante em sua composição.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a fração lipídica das nozes, bem como caracterizar os compostos fenólicos e determinar a capacidade antioxidante das nozes e das cascas, de nove cultivares de noz-pecã do estado do Rio Grande do Sul.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar o percentual lipídico das nozes das cultivares de noz-pecã.
- b) Caracterizar os ácidos graxos constituintes do óleo das nozes das cultivares de noz-pecã.
- c) Avaliar se os extratos polares das cascas e nozes possuem alta capacidade antioxidante nas diferentes cultivares.
- d) Otimizar as etapas de análise por LC-DAD-MS/MS para caracterização da composição fenólica presente na casca e nas nozes das cultivares.
- e) Realizar a hidrólise ácida dos extratos de compostos fenólicos das cascas e das nozes das cultivares de noz-pecã e avaliar se esta etapa promove liberação de compostos fenólicos ligados.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 NOZ-PECÃ: ASPECTOS GERAIS

A noqueira-pecã *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch, que pertence à família *Jungladaceae*, é uma espécie de árvore frutífera de vasto cultivo nas regiões temperadas do Hemisfério Norte (SPARKS, 2005; WALKER et al., 2016). Há dois gêneros principais de noqueira que compreendem a família *Jungladaceae*, *Carya Nutt* e *Juglans L.* O gênero *Carya* compreende 17 espécies, sendo 16 delas originárias da América do Norte, e uma proveniente do sul da China (MARCHIORI, 1997). Enquanto o gênero *Juglans* é a espécie de noqueira mais conhecida, originária da Europa, por isso denominada de noqueira-europeia, sendo pouco cultivada no Brasil, onde destaca-se como árvore ornamental e pela sua madeira de boa qualidade (BOSCARDIN; COSTA, 2018).

A noqueira-pecã caracteriza-se por uma árvore de grande porte, podendo atingir até 60 m de altura, 40 m de diâmetro e circunferência do tronco de 2 m, é uma espécie caducifólia, em que as folhas duram apenas uma estação e de longevidade produtiva (FRONZA; de MARCO, 2019). Seu cultivo é proveniente dos Estados Unidos e México, disseminando-se com o passar dos anos para outros países e diferentes continentes, como China, África do Sul, Austrália, e atualmente na América do Sul, abrangendo Uruguai, Argentina, Chile, Peru e Brasil, pela valorização comercial e lucros à longo prazo (SPARKS, 1991; WELLS, 2017).

Segundo Frusso (2007), a noqueira-pecã pode ser considerada como uma árvore multiuso, pela produção de frutos para consumo, como espécie florestal, contribuindo no reflorestamento e para produção de madeira e sombra.

As nozes são encontradas na forma de drupas, agrupadas em cachos, contendo de três a oito unidades, no interior da casca encontra-se a noz que é uma semente bivalve, de duas partes iguais, e é no período de março a maio, que o fruto atinge a maturação; porém este período pode variar em função de condições climáticas, fitossanitárias e genéticas das plantas (DUARTE; ORTIZ, 2001). A parte aproveitável do fruto representa entre 40 e 60% e o tamanho das nozes torna-se bastante variável em função da cultivar, assim, para obter-se a quantidade de 1 kg de nozes, em média cerca de 60 a 160 nozes são necessárias (BRISON, 1974 apud ORTIZ, 2000; PRADO, 2008).

Figura 1 – Drupas de noz-pecã não maduras.



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 2 – Frutos maduros de noz-pecã.



Fonte: arquivo pessoal.

A noz-pecã pertence ao grupo dos frutos secos, assim como o amendoim (*Arachis hypogaea*), a amêndoa (*Prunus dulcis*), a avelã (*Corylus avellana*), a castanha-do-pará, também conhecida como castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*), a castanha-de-caju (*Anacardium occidentale*), a macadâmia (*Macadamia integrifolia*), a noz-europeia, também conhecida como noz-chilena (*Juglans regia*), e o pistache (*Pistacia vera*), cada fruto com características próprias, diferenciando-se pela forma de consumo e pelos efeitos nutracêuticos que apresentam (MARTINS et al., 2018).

### 3.2 O CENÁRIO MUNDIAL DA NOZ-PECÃ

O domínio do mercado exportador de noz-pecã é do México (56%) e Estados Unidos (42%), sendo os maiores produtores e consumidores do fruto, enquanto o Brasil ainda não se destaca internacionalmente, acaba importando, principalmente noz-chilena e avelã, dos Estados Unidos, México, Chile, Argentina e China, pois a demanda de frutos secos tem aumentado significativamente (EMBRAPA, 2017).

Países como Austrália, África do Sul, Israel, Peru, Uruguai e Brasil, estão iniciando sua inserção no mercado mundial de noz-pecã para exportação, enquanto os países mais promissores no consumo de nozes são da União Europeia (Alemanha, Espanha, Países Baixos, Reino Unido, França e Itália), além de China, Índia, Japão, Coreia e Turquia (FRONZA; de MARCO, 2019).

O país maior produtor mundial de noz-pecã, o México, conta com o cultivo de variedades melhoradas, aumentando sua produtividade e conseqüentemente sua expansão no mercado consumidor do fruto. Os estados com maior plantio de noz-pecã são Chihuahua (60%), Coahuila (17%) e Sonora (10%) (FLORES, 2010). Estes estados, mais ao norte do México, apresentam condições edafoclimáticas de 50 a 600 horas de frio, baixa umidade e precipitação, carecendo de sistemas de irrigação (OJEDA-BARRIOS et al., 2009).

Nos EUA, o cultivo estende-se por todo o Sul e Sudoeste do país, destacando-se comercialmente os estados de Alabama, Arizona, Arkansas, Califórnia, Flórida, Georgia, Illinois, Kansas, Louisiana, Mississippi, Novo México, Carolina do Norte, Oklahoma, Sul Carolina e Texas (FRONZA, de MARCO, 2019). Isto se deve ao fato de que o clima nestas áreas pode variar de úmido a semiárido e aos invernos leves a rigorosos (LEMUS, 2004).

As nozes também têm sido cultivadas para fabricação de óleo, principalmente óleo *gourmet*, para o incremento e preparo de receitas, assim como óleos essenciais e utilização em cosméticos e medicamentos (SHAHIDI; MIRALIKBARI, 2005; VENKATACHALAM, 2004).



### 3.2.1 A noz-pecã no Brasil

O cultivo da noz-pecã *Carya illinoensis* (Wangenh) K. Koch foi introduzido no Brasil em meados dos anos 1870, por intervenção norte-americana, estabelecendo-se inicialmente nos municípios de Santa Bárbara e Americana no estado de São Paulo (FRONZA; de MARCO, 2019).

A expansão econômica da noqueira-pecã deu-se entre as décadas de 1960 e 1970 no Brasil, principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (RASEIRA, 1990). Incentivos fiscais através do programa federal para florestamento e reflorestamento de lei 5.106/66, regulamentada pelo Decreto 59.615/66, contribuíram com a cultura da noz-pecã, implementando-se grandes pomares, alguns superando 100.000 mudas, porém, muitos destes pomares já deixaram de existir ou encontram-se abandonados devido a problemas fitossanitários (ORTIZ, 2000; DUARTE; ORTIZ, 2001). A cidade de Anta Gorda, no estado do Rio Grande do Sul, foi a pioneira de seu cultivo, com a chegada de quatro mudas originárias de Kentucky (EUA), segundo FRONZA; POLETTO e HAMANN (2013).

A pecanicultura sofreu uma fase de desestímulo devido a poucas pesquisas na área, como a forma de implantação e adaptação das variedades frente às condições climáticas das regiões brasileiras e controle do ataque de patógenos (ORTIZ; CAMARGO, 2005). Mas nos últimos anos o cultivo tem-se intensificado, devido à valorização do fruto seco no mercado e às favoráveis condições climáticas encontradas na região Sul do Brasil, bem como o melhoramento das cultivares mais resistentes à fungos e doenças.

No Brasil, 4º produtor mundial, ainda são necessárias mais pesquisas em relação à noz-pecã, que avaliem quais as melhores cultivares para maximizar os lucros dos pecanicultores, bem como para a indústria fornecer um produto mais atrativo ao consumidor, e a composição de diferentes cultivares são de suma importância para o direcionamento do Brasil rumo à exportação (POLETTO et al., 2012).

#### 3.2.1.1 Importância econômica da noz-pecã no Brasil

De acordo com Fachinello et al. (2011), o Brasil é referência no cultivo de árvores frutíferas, com reconhecimento internacional, porém, o mesmo não acontece

com a produção de nozes, especialmente a noz-pecã, sendo abaixo do montante de consumo do país, assim, o mercado brasileiro é abastecido por outros países para suprir esta demanda, o que levou nos últimos 10 anos a um aumento de 40% nas despesas com importação de noz-pecã.

No Brasil, as informações sobre importação estão descritas como nozes, da qual a noz-pecã faz parte, e em 2018, a Argentina realizou a primeira exportação de noz-pecã para abastecer o mercado brasileiro, evidenciando a insuficiência da produção brasileira e demonstrando as grandes oportunidades para expansão do cultivo da mesma aqui no Brasil (MARTINS et al., 2018).

O retorno financeiro do cultivo da noz-pecã tende a ser de longo prazo e segundo Lemus (2004), a partir do quarto ano após o plantio inicia-se a produção dos frutos, sendo que aos 15 anos pode chegar ao rendimento máximo de 20 a 40 kg/planta, e aos 20 anos em sua estabilidade produtiva.

As nozes podem ser comercializadas descascadas ou com casca. Nos EUA, em 2010, cerca de 76% das nozes foram comercializadas com casca e apenas 24% descascadas (DORESTE, 2011). No Brasil, a noz-pecã é empregada em uma ampla variedade de alimentos como produtos de padaria, confeitaria e doces, sendo também utilizada em sobremesas, saladas, sorvetes e *snacks* (crua, tostada ou salgada) (ORTIZ, 2000).

Também há mercado em expansão para a linha *gourmet* de noz-pecã, como o óleo, noz-pecã caramelizada e *sweet chilli* (pequena adição de pimenta), granulada e em forma de farinha (PECANITA, 2019).

### **3.2.2 A noz-pecã no Rio Grande do Sul**

O Brasil é produtor de castanha-do-Pará, castanha-de-caju, macadâmia e pecã. Especialmente no Rio Grande do Sul, é produzida somente a noz-pecã, tornando-se o estado brasileiro com a maior produção, seguido do Paraná e Santa Catarina (ORTIZ, 2000).

Segundo dados da EMATER-RS/ASCAR (2018), os municípios com maior produção de noz-pecã são Cachoeira do Sul (652,70 toneladas) com 1.043 hectares e 85 produtores, Anta Gorda (170 toneladas) com 480 hectares e 280 produtores, seguidos por Canguçu, General Câmara e Santa Maria.

A noqueira-pecã necessita de temperaturas médias anuais em torno de 18,3°C, média muito semelhante ao estado do Rio Grande do Sul (18,2°C), conforme Sparks (1996). As temperaturas mínimas, inclusive as negativas, são toleráveis para a noqueira-pecã como nas regiões de origem (PETERSON, 1990; REID; HUNT, 2000). Manaster (1994) afirma que as noqueiras preferem temperaturas médias a altas no verão, que compreende os meses de dezembro a fevereiro, com temperaturas superiores a 23,9°C, sendo estas temperaturas, observadas em todo o Rio Grande do Sul neste período.

### 3.2.2.1 Projeto Pró-Pecã

O Rio Grande do Sul conta com o incentivo do Programa Estadual de Desenvolvimento da Pecanicultura (Pró-Pecã) na expansão do cultivo da noz-pecã em todo o estado. Segundo a EMBRAPA (2017), o objetivo da implantação deste programa é de aumentar a área cultivada e a produção do fruto, gerando empregos e uma renda extra aos pequenos produtores rurais e, também, incentivar as agroindústrias de beneficiamento e fornecedores de equipamentos para esta cadeia produtiva que é a maior do país, aqui no estado do RS. Conta-se com cerca de mil produtores que cultivam 3.500 hectares em diferentes regiões e já foram implementados mais dois mil hectares de áreas novas de cultivo de noz-pecã. O Programa Estadual conta ainda com parcerias do Governo do Estado, produtores, viveiristas, indústrias, a própria Embrapa, Emater/RS-Ascar, universidades, Ministério da Agricultura e agentes financiadores.

## 3.3 PRINCIPAIS CULTIVARES DE NOZ-PECÃ

As variedades de noz-pecã cultivadas no Brasil adaptaram-se às condições climáticas do país, ao tipo de solo e algumas destas, resistindo de maneira melhor à infestação de pragas. Mundialmente são conhecidas mais de 1.000 variedades de noz-pecã. No Brasil estão registradas 41 cultivares segundo dados do MAPA (Ministério da Agricultura e Abastecimento Agropecuário) (2019). Dentre algumas das principais cultivares estão a Barton, Cape Fear, Chickasaw, Choctaw, Desirable, Elliot, Farley, Glória Grande, Imperial, Importada, Jackson, Mahan, Melhorada, Mohawk, Moneymaker, Shawnee, Shoshoni e Stuart, sendo estas as cultivares que apresentam

maior ambientação aos fatores edafoclimáticos da região sul do Brasil, resistência ao ataque de pragas e outras doenças que acometem a noqueira-pecã e seus frutos, e ao maior êxito no processo de multiplicação devido a disponibilidade de material genético para sua enxertia (HAMANN, et al., 2018).

Tabela 1 – Principais particularidades de cultivares de noz-pecã comercializadas no estado do RS.

<b>Cultivar</b>	<b>Rendimento de amêndoa (%)</b>	<b>Nozes (kg)</b>
Forkert	62	49
Kiowa	58	106
Mahan	57	128
Pawnee	57	108
Jackson	55	85
Oconne	54	106
Sucess	54	82
Shawnee	52	149
Barton	52	143
Imperial	52	104
Chickasaw	51	179
Elliot	51	77
Importada	50	159
Mohawk	50	100
Desirable	49	108
Melhorada	49	99
Glória Grande	48	97

Fonte: Hamman et al. (2018), INTA (2013) e Wells (2017).

Lembrando que é importante avaliar os diferentes aspectos de cada cultivar na hora da escolha para o plantio, como: período de polinização, resistência a pragas e doenças, qualidade das nozes (rendimento, cor, tamanho da noz, espessura da casca), precocidade, produtividade de frutos, alternância e época de produção dos frutos e exigência em horas de frio (HAMANN et al., 2018).

As cultivares estudadas neste trabalho estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Diferentes cultivares de noz-pecã.



Fonte: arquivo pessoal.

### 3.4 INFLUÊNCIA DE FATORES EDAFOCLIMÁTICOS NO CULTIVO DA NOZ-PECÃ

Além da colheita, armazenamento, processamento e manuseio que influenciam diretamente na estabilidade da noz-pecã, há outros fatores que também são de suma importância no cultivo da espécie (MOKOCHINSKI, 2015).

Segundo Fronza e de Marco (2019), os fatores edafoclimáticos que devem ser avaliados na implementação do pomar são a qualidade do solo, clima, ventos e exigência em horas de frio.

#### 3.4.1 Solo

De acordo com Raseira (1990), o solo deve ser fértil, profundo e bem drenado, pois a presença de água estagnada pode ser um fator limitante e solos com pH muito elevado causariam a indisponibilidade de zinco, mineral importante para o crescimento da planta.

As características ideais que o solo deve apresentar é ter 1,2 m de profundidade, uma textura média de forma siltosa ou argilosa, sem compactação e densidade média entre 1,4-1,7 g/cm<sup>3</sup>, também deve possuir mais de 2% de matéria orgânica, pH entre 5,5, e 7,5 e o lençol freático na profundidade de 0,6 a 1,8 m em solos arenosos ou argilo-arenosos (BAKER; BROADFOOT, 1979).

Uma redução da produtividade, inclusive morte das plantas, é decorrente de solos mal drenados que causam estresse ao sistema radicular devido à falta de oxigênio, e solos muito salinos acarretam danos à noqueira (GRAGEDA et al., 2012).

#### 3.4.2 Clima

A noqueira-pecã desenvolve-se bem em clima que varia de úmido à árido, com temperaturas que oscilam entre 24°C a 30°C e pouca variação de temperatura diurna e noturna (RASEIRA, 1990). Deve haver uma precipitação média anual de 760 mm a 2.010 mm, sendo necessários em média 510 mm de chuva durante o período de crescimento (BORCARDIN; COSTA, 2018).

### 3.4.3 Ventos

Segundo Fronza e de Marco (2019), faz-se necessário a implantação de quebra-ventos ao redor do pomar, impedindo a quebra de brotos ou ramos e protegendo de defensivos agrícolas, também, as mudas devem ser tutoradas com taquara, bambu ou tramas logo após o plantio, de forma a evitar a quebra da muda com as fortes rajadas de vento.

Os ventos podem causar deformação da coroa da noqueira e desenvolvimento desigual do tronco, quando estes são predominantes de uma mesma direção, assim, ajustes devem ser feitos através de práticas de silvicultura, com padrões de cortes nas árvores para minimizar os efeitos dos ventos (GRATKOWSKI, 1956).

### 3.4.4 Exigências em horas de frio

A noqueira-pecã tem uma exigência com o frio, sendo necessário de 400 a 800 horas de frio, sob 7,2°C, para quebrar a dormência vegetativa do inverno, já que esta é uma caducifólia e a exigência em horas de frio varia conforme cada cultivar (LEMUS, 2004). Porém, já foi verificado por Boscardin e Costa (2018), que a brotação da noqueira-pecã também pode ocorrer com poucas horas de frio, inferiores a 100 horas.

A falta de frio pode causar brotação deficiente nos pomares, com menos de 70% das gemas brotadas, floração irregular, poucas ramificações e rendimento de nozes muito inferior ao seu potencial de produção (ROVANI, 2016).

Nos anos em que o acúmulo de frio supera às 500 horas, há maior rendimento de frutos quando comparados aos anos em que se acumulam 300 horas de frio (CASAUBON, 2007).

Variedades de noz-pecã com exigência de menos horas de frio (300 horas) podem ser cultivadas na região Central do RS e, na Serra Gaúcha, as variedades com maior exigência de frio, com mais de 600 horas (FRONZA; de MARCO, 2019).

Por outro lado, o excesso de calor, com temperaturas acima de 35°C, é prejudicial à espécie, diminuindo o crescimento vegetativo e aumentando a queda de frutos, com tamanho reduzido e acúmulo de óleo (NOGARA, 2018).

### 3.5 A NOZ-PECÃ

A qualidade das nozes é de extrema importância para sua comercialização. Os consumidores buscam normalmente por nozes de tamanhos moderados, bem cheias, de sabor doce e levemente oleoso, cor clara num tom de palha e devem apresentar mais de 50% de amêndoa em relação à casca (REID, 2000).

O armazenamento das nozes também tem papel fundamental na qualidade das mesmas, influenciando no seu teor de umidade, pois em altas temperaturas e ambientes relativamente úmidos a noz torna-se mais esponjosa e propensa ao desenvolvimento de fungos, porém quando armazenadas em baixas temperaturas e baixa umidade, se encontra crocante e quebradiça, de aspecto desejável (KAYS, 1990). Segundo o USDA (*United States Department of Agriculture*) (2018), a noz-pecã apresenta em média 72% de lipídios, 9% de proteínas, 14% de carboidratos, 3,5% de água e 1,5% de minerais, sendo que estes valores podem variar conforme a localização do cultivo, a variedade e as condições de crescimento.

As nozes são consumidas cruas ou torradas como aperitivo, e incorporadas em saladas, bolos, pães, sobremesas, confeitos e pratos de entrada, sendo que, quando armazenadas sem a casca, devem ser secas até um teor de umidade de 3 a 5% a fim de evitar o crescimento de bolores, armazenando-as em refrigeração ou congelamento para preservar suas qualidades sensoriais (BEUCHAT; PEGG, 2013). E, conforme estes mesmos autores, avaliar a qualidade da noz-pecã é algo complexo, pois depende do consumidor que irá comprá-la, da forma que foi realizada a secagem e a maneira como se apresenta, com casca, sem casca, crua ou processada (torrada e salgada).

A noz-pecã fornece lipídios benéficos à dieta, com 53% de lipídios monoinsaturados (MUFAs), 28% de poli-insaturados (PUFAs) e apenas 8% de lipídeos saturados (SFA), além disso, a sua composição de nutrientes apresenta vitaminas como a tiamina e a riboflavina, os minerais magnésio, selênio, fósforo, zinco, cobre e manganês, sendo rica em metabólitos como tocoferóis, flavonoides e fitoesteróis, tornando-se um alimento bastante complexo e fonte múltipla de nutrientes e componentes bioativos (HADDAD, 2011).

A noz e as cascas possuem quantidades significativas de compostos fenólicos com alta capacidade antioxidante, indicando uma importante fonte alimentar de antioxidantes (de La ROSA; ALVAREZ-PARILLA; SHAHIDI, 2011). A pesquisa



realizada por Wu et al. (2004) relata que a noz-pecã é uma fonte rica em compostos polifenólicos e, surpreendentemente, após analisar dez tipos diferentes de frutos secos, amêndoas, castanha-do-Brasil, castanha-de-caju, avelãs, macadâmias, amendoim, pistache, pinhões, noz-pecã e noz-europeia, constatou que a noz-pecã possui o maior teor de polifenóis totais.

Outro estudo realizado com noz-pecã demonstrando seus benefícios à saúde, conduzido por Hudthagosol et al. (2011), em que nozes inteiras foram incorporadas nas refeições, mediu-se as concentrações plasmáticas de tocoferóis, capacidade de absorção de radicais de oxigênio (ORAC) e LDL (*low density lipoprotein*), constatando que após duas horas de ingestão das nozes a absorção de radicais hidrofílicos e lipofílicos aumentou de 12 e 10%, respectivamente. Foi observada uma diminuição significativa de LDL em valores de 29,6, 33,3 e 26,3% em 2, 3 e 8 h, respectivamente, e ainda, os níveis de  $\gamma$ -tocoferóis foram mais altos em relação ao  $\alpha$ -tocoferol, que não variou ao longo do tempo após as refeições.

Figura 4 – Noz-pecã.



Fonte: arquivo pessoal.

Cultivares não identificadas de noz-pecã foram selecionadas para um outro estudo, constatando que estas apresentavam a maior capacidade antioxidante por ORAC de 179,40 mmol TE/g e teor elevado de compostos fenólicos, 20,16 mg de GAE/g (WU et al., 2004). A ingestão de pecã cinco ou mais vezes na semana pode reduzir até 48% do risco de infarto do miocárdio e ainda, 38% de redução de doenças cardiovasculares (FRASER et al., 1992).

### 3.6 O ÓLEO DA NOZ-PECÃ

O óleo obtido através da noz é comestível, porém ainda pouco consumido pela população. Seu mercado tende a ser promissor devido às qualidades nutricionais e

características sensoriais de um óleo *gourmet* (MARTINS et al., 2018). Pode ser considerado uma boa fonte de energia e de valor calórico menos elevado (536,4 kcal/100 g) em comparação ao fruto em si (726,7 kcal/100 g) (ORO, 2007). E, segundo Casales, Watt e Coetzer (2018), o óleo também é utilizado para fabricação de medicamentos e óleos essenciais.

O óleo de noz-pecã proporciona vários benefícios à saúde dos consumidores, por conter dez vezes mais ácidos graxos insaturados do que comparado aos saturados (YAO; DULL; EITENMILLER, 1992). Seu conteúdo lipídico é composto por cerca de 6% de ácidos graxos saturados (16:0, 18:0 e 20:0), monoinsaturados 41% (18:1 e 20:1) e poli-insaturados 22% (18:2 e 18:3), conforme Zhang et al. (2017).

De acordo com Cockerham et al. (2012), ácidos graxos como ômega-3, 6 e 9 são os mais importantes numa alimentação saudável, sendo o ômega-3 e 6 essenciais ao nosso corpo, devido este não os produzir, necessitando a ingestão através de alimentos ou suplementos, e o ômega-9 sendo produzido de maneira suficiente pelo nosso corpo. O óleo de noz-pecã é o óleo mais equilibrado em relação às quantidades suficientes de todos os ácidos graxos, bem como apresenta um valor considerável de vitamina E, segundo o mesmo autor.

Os esteróis vegetais, conhecidos como fitoesteróis, também são encontrados no óleo de noz-pecã, aproximadamente 1000 a 2900 mg/kg de esteróis totais, destacando-se o  $\beta$ -sitosterol (81-93%), campesterol (3,5-4,5%) e estigmasterol (1-2%) (FIRESTONE, 2012). De acordo com o mesmo autor, o conteúdo de tocoferóis totais (88-420 mg/kg) no óleo também é relevante, sendo encontrado de 50-370 mg/kg de  $\alpha$ -tocoferol, 20-125 mg/kg de  $\gamma$ -tocoferol e 0-40 mg/kg de  $\delta$ -tocoferol.

A composição do óleo de noz-pecã é similar ao azeite de oliva quando comparados os valores de ácidos graxos e teor de tocoferóis (TORO-VAZQUEZ; CHARÓ-ALONSO; PÉREZ-BRICEÑO, 1999). De certa forma, o óleo de pecã é um pouco mais estável à rancidez oxidativa, devido à presença de outros compostos antioxidantes além dos tocoferóis, porém a oxidação deste óleo ainda necessita de mais estudos (VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007).

Atualmente existem três empresas brasileiras que produzem óleo de noz-pecã, a Pitol, a Pazze e a Pecanita, nos municípios de Anta Gorda, Panambi e Cachoeira do Sul, respectivamente, situadas no estado do RS.

O processo de fabricação do óleo inicia-se pelo recebimento das nozes sem casca e já higienizadas, previamente selecionadas, em seguida é realizada a moagem com adição de vitamina E, podendo esta permanecer na noz mesmo após extração do óleo, sendo a extração do óleo realizada somente por prensagem a frio de forma mecânica (TEMELLI et al., 2007). Através da prensagem obtém-se dois produtos, o óleo e a torta, o primeiro é direcionado para a filtragem e envase, e o segundo como resíduo utilizado em barras de cereais, ingrediente de confeitaria e padarias (ORO, 2007).

### 3.7 A CASCA DA NOZ-PECÃ

O volume total de cascas que é gerado como subproduto é de 40 a 50% em relação às nozes (WORLEY, 1994). Estas possuem cor marrom acinzentada a castanho-claro, de superfície plana ou sulcada (STEVENS, 2010).

A casca de noz-pecã é composta por 44,77-49,77% de fibras, 34,33-41,41% de carboidratos, 7,95-11,83% de umidade, 2,21-2,84% proteínas, 0,88-1,85% de minerais e 0,31-0,91% de lipídios totais, dependendo da variedade analisada (PRADO et al., 2013).

Ao processar as nozes, as indústrias têm como resíduo a casca, que pode ser empregada como combustível de caldeiras ou encaminhada para o processamento em pedaços no preparo de chás (HILBIG, 2017). O chá de casca de noz-pecã traz benefícios à saúde do indivíduo na redução do colesterol e níveis de glicose, redução de peso e auxilia na prevenção de distúrbios estomacais e intestinais (WORLEY, 1994).

Em estudos *in vivo* realizados por Reckziegel et al. (2011) e Müller et al. (2013) foi observado que os compostos fenólicos presentes em chá de casca de noz-pecã apresentaram atividade biológica na desintoxicação dos usuários de drogas através da ação contra os radicais livres, também diminuindo os sintomas na desintoxicação de nicotina e podendo auxiliar nos danos causados ao fígado pelo estresse oxidativo da ingestão crônica de álcool.

Segundo Hilbig (2017), o extrato de casca de noz-pecã pode apresentar um efeito maior em determinadas patologias, pelo fato de conter uma grande variedade de compostos fenólicos, ao comparar cada composto isoladamente.

Prado (2008) também salienta que o chá de casca de noz-pecã apresenta teores elevados de compostos fenólicos, taninos condensados e atividade antioxidante. Enquanto Samman et al. (2001) e Wu et al. (2004) constataram que os compostos fenólicos presentes nos extratos alcoólicos das cascas de pecã assemelham-se a outras matérias-primas de elevado valor de fenólicos como o chá verde (117,3 mg GAE.g<sup>-1</sup>) e cravo da índia (113,2 mg GAE.g<sup>-1</sup>).

Os compostos fenólicos estão presentes de forma significativa na composição das cascas, como por exemplo, o ácido elágico, ácido gálico, ácido clorogênico, ácido *p*-hidroxibenzóico, epigalocatequina e epicatequina-galato, são alguns dos principais destacados por de La Rosa, Alvarez-Parrilla e Shahidi (2011); Porto et al. (2013) e Prado et al. (2014).

Deve-se ter um cuidado especial na extração de compostos fenólicos da casca, pelo fato de se ligarem com componentes da matriz, no caso a lignina e a celulose (HILBIG et al., 2018).

Figura 5 – Cascas de noz-pecã.



Fonte: arquivo pessoal.

Além disso, têm-se estudado o potencial uso de extratos de casca de noz-pecã como antioxidantes naturais em alimentos, pelo fato de que os antioxidantes sintéticos como o BHA (hidroxianisol butilado) e o BHT (hidroxitolueno butilado) podem promover efeitos negativos no organismo humano, apresentando atividade carcinogênica, interferindo na função hormonal e acumulação no tecido adiposo.

Muitos alimentos de origem vegetal possuem sementes e cascas, e as indústrias acabam por utilizar-se apenas das polpas para fabricação de sucos, doces em conserva e extratos, assim sendo, estas sementes e cascas, que são fontes

naturais de antioxidantes, acabam sendo descartadas na forma de resíduos, ao invés de sua utilização/aplicação na substituição dos antioxidantes sintéticos (de OLIVEIRA et al., 2009).

### 3.8 LIPÍDIOS NA NOZ-PECÃ

Os níveis elevados de lipídios (52-70%) nas nozes, que representam a fração principal, podem ser considerados atrativos para a extração industrial em relação à outras sementes oleaginosas como milho e soja, que possuem de 3,1 a 5,7 e 18 a 20% de óleo, respectivamente (O' BRIEN, 2004). Isto vêm a tornar a noz-pecã mais rentável economicamente.

Como as nozes são alimentos ricos em lipídios, conseqüentemente, desenvolvem mais rapidamente rancidez quando armazenadas em temperatura ambiente, por isso, certos cuidados são necessários para sua maior preservação, como a temperatura de refrigeração, utilização de atmosfera modificada e tipo de embalagem (GARCÍA-PASCUAL et al., 2003; ORO, 2007).

### 3.9 COMPOSTOS ANTIOXIDANTES EM NOZ-PECÃ

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), os antioxidantes são substâncias que retardam o aparecimento de alterações oxidativas no alimento. Os antioxidantes são compostos aromáticos que contém em sua estrutura, no mínimo, uma hidroxila, e apresentam-se como sintéticos, ou seja, na forma de aditivos (BHA e BHT) ou de maneira natural na composição dos alimentos (compostos fenólicos, terpenos e organosulfurados) (SOUSA et al., 2007).

Nos vegetais são encontradas as maiores quantidades de antioxidantes como tocoferóis, carotenoides, flavonoides e compostos fenólicos (SALVADOR, 2014).

A noz-pecã possui a maior atividade antioxidante quando comparada a outros frutos secos, além de elevadas quantidades de compostos fenólicos (VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007). Estes autores também afirmam que os antioxidantes, ao realizar a captura ou desativação de radicais livres no organismo, podem prevenir doenças do coração e degenerativas, câncer e catarata.

Prado et al. (2009) encontraram, em extratos de casca de noz-pecã, valores de atividade antioxidante em ABTS de 1404  $\mu\text{mol TEAC.g}^{-1}$  e de 385 mg TEAC.g<sup>-1</sup> pelo método de DPPH. Em um estudo realizado por Juhaimi et al. (2018), observou-se que o óleo de noz-pecã se apresenta como uma excelente fonte de tocoferóis, ácidos graxos, antioxidantes e polifenóis. A capacidade antioxidante das nozes pode variar significativamente de acordo com a cultivar (VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007).

São vários os fatores que podem afetar a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos, como as condições de processamento dos alimentos, emprego de solventes e temperaturas elevadas de extração no isolamento dos mesmos (MOURE et al., 2001). Estudos têm sido direcionados para avaliar a capacidade antioxidante e o teor de substâncias fenólicas em alimentos ricos em ácidos graxos insaturados, estes suscetíveis ao processo de oxidação, principalmente nos subprodutos gerados pela indústria alimentícia, segundo Prado (2008). Ao avaliar o potencial antioxidante de 1.120 alimentos, Halvorsen et al. (2006), constataram que a noz-pecã está em décimo lugar nos alimentos ricos em atividade antioxidante.

### 3.10 COMPOSTOS FENÓLICOS EM NOZ-PECÃ

Os compostos fenólicos apresentam em sua estrutura química anéis aromáticos hidroxilados, com uma ampla diversidade estrutural, podendo variar de uma simples molécula a polímeros, tornando-se extremamente instáveis às condições de processamento quando as células vegetais são danificadas, em que há conversão dos mesmos em diversos outros produtos (ARAÚJO, 2015). Atuam na inibição de radicais livres e prevenindo a autooxidação em alimentos (SHAHIDI; JANITHA; WANASUNDARA, 1992). Entre os compostos fenólicos que mais se destacam estão os flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis (SHAHIDI; NACZK, 1995).

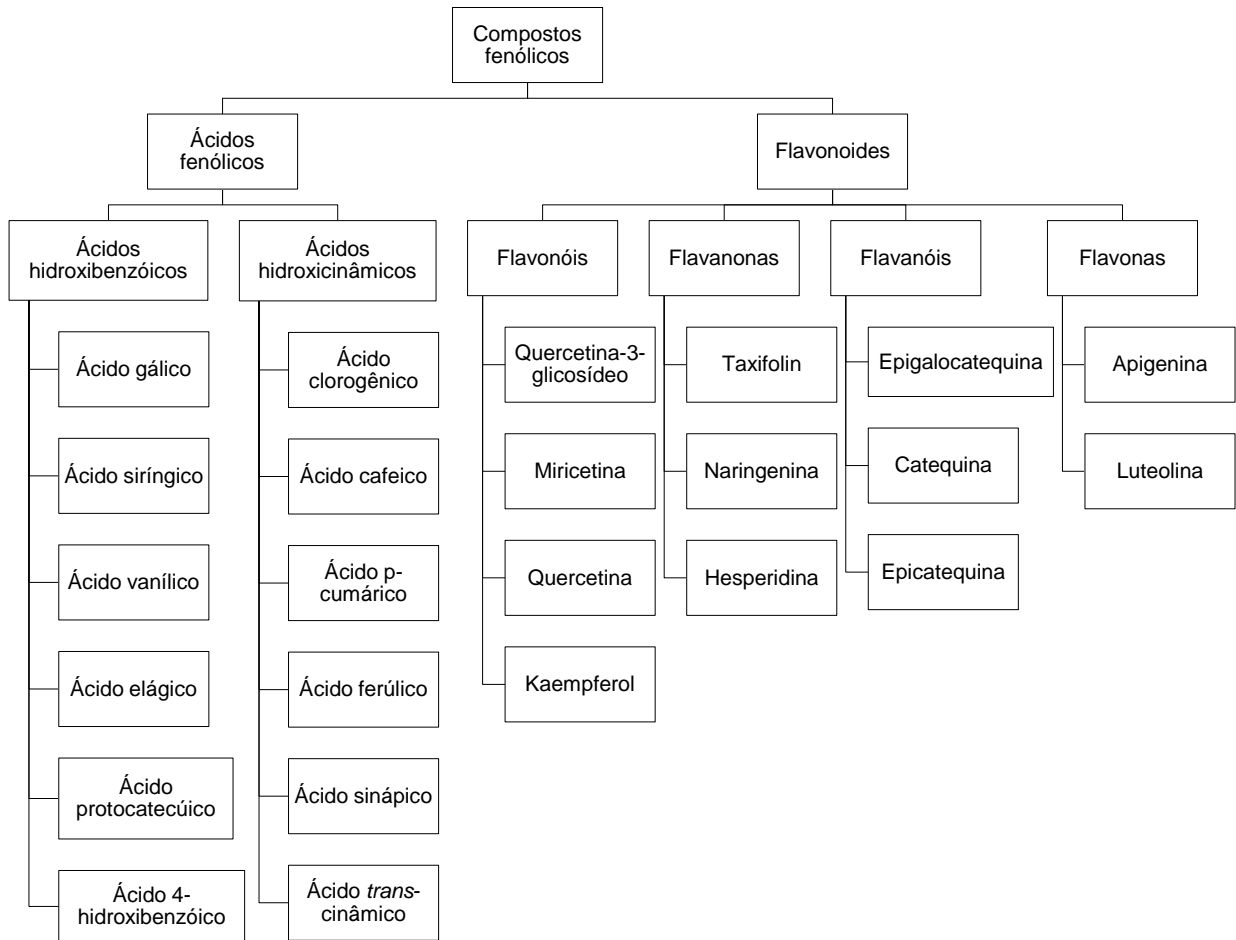
A noz-pecã, em estudos realizados, apresenta elevadas quantidades de compostos fenólicos, e conseqüentemente atividade antioxidante, reduzindo o risco de doenças degenerativas como Alzheimer e Parkinson, e inibindo cânceres de cólon, esôfago, pulmão, fígado, mama e pele (MERTENS-TALCOTT; PERCIVAL, 2005; MAGNUSON et al., 2016; ANGELO; JORGE, 2007). Entre os compostos que

possuem esta ação em relação a doenças estão o resveratrol, a quercetina, o ácido cafeico e demais flavonóis (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

O ácido gálico presente na noz-pecã (138 µg/g) compreende 78% da composição fenólica, variando conforme a cultivar (BEUCHAT; PEGG, 2013). Em outra pesquisa, realizada por Ortiz-Quezada, Lombardini e Cisneros-Zevallos (2011), foi concluído que os compostos fenólicos das cascas são formados principalmente por taninos condensados, podendo afetar o conteúdo de compostos fenólicos na noz, isto pode se dar pelo fato de que os taninos podem lixiviar das cascas para as nozes no pré-condicionamento comercial. Os autores também citam os principais compostos fenólicos encontrados nas nozes: ácido gálico, catequina, epicatequina, ácido elágico e derivados de ácido elágico.

Um diagrama dos principais compostos fenólicos encontrados na noz-pecã e em suas cascas é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama das principais classes e subclasses de compostos fenólicos encontrados em noz-pecã e suas cascas por LC-DAD-MS/MS.



Fonte: adaptado de Araújo, 2015.

### 3.11 HIDRÓLISE ÁCIDA

A hidrólise ácida consiste em promover a quebra de uma molécula complexa através de uma solução ácida como catalisador, com o objetivo de obter-se uma molécula mais simples; desta forma, com sua aplicação na extração de compostos fenólicos que se apresentam ligados à parede celular ou esterificados e ligados a glicosídeos, os quais podem ser liberados de maneira a facilitar na sua identificação e quantificação (ROBBINS et al., 2014). Além da hidrólise ácida, há também a hidrólise alcalina e enzimática, sendo a primeira utilizada uma solução altamente básica e a segunda, enzimas como a  $\alpha$ -amilase e celulase (YU; VASANTHAN; TEMELLI, 2001). A aplicação da hidrólise alcalina e ácida pode ser utilizada em conjunto, com ambas



podendo liberar compostos diferentes, pois pode haver compostos que não foram totalmente liberados apenas com a hidrólise alcalina dependendo do tipo de matéria-prima analisada, devendo em seguida ser aplicada também a hidrólise ácida (ROSS; BETA; ARNTFIELD, 2009).

Bouali et al. (2019) relata em seu estudo que a concentração de ácido gálico teve um aumento de 3,07 vezes e de 1,65 vezes para o ácido elágico, após submeter as nozes da cultivar Moore, da Tunísia, em hidrólise ácida. E De La Rosa et al. (2014) afirma que tanto o ácido gálico como o ácido elágico podem ser encontrados em formas conjugadas como a epigallocatequina e ésteres de ácido elágico, sendo liberados após o processo de hidrólise. Porto et al. (2013) também aplicou hidrólise ácida em extratos de cascas de noz-pecã, confirmando o aumento de ácido gálico e ácido elágico através da mesma.

1 **4 MANUSCRITO:**

2  
3 **Caracterização de noz-pecã: cascas e nozes como fontes de lipídios e**  
4 **compostos fenólicos com potencial industrial**

5  
6  
7 Lidia Betina Hendges Pletsch<sup>a,1</sup>, Carla Andressa Almeida Farias<sup>a,1</sup>, Stéphanie  
8 Reis Ribeiro<sup>a</sup>, Eveline Welter dos Santos<sup>a</sup>, Diniz Fronza<sup>b</sup>, Roger Wagner<sup>a</sup>, Tatiana  
9 Emanuelli<sup>a</sup>, Milene Teixeira Barcia<sup>a</sup>, Cristiano Augusto Ballus<sup>a,\*</sup>

10  
11  
12  
13 <sup>a</sup> Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Universidade Federal  
14 de Santa Maria (UFSM), Avenida Roraima 1000, Santa Maria – RS, Brasil. CEP:  
15 97105-900

16  
17 <sup>b</sup> Departamento de Fruticultura do Colégio Politécnico, Universidade Federal  
18 de Santa Maria (UFSM), Avenida Roraima 1000, Santa Maria – RS, Brasil. CEP:  
19 97105-900

20  
21 <sup>1</sup>Ambas as autoras contribuíram igualmente para este estudo.

22  
23  
24  
25  
26  
27  
28 \*Autor correspondente

29 Telefone: 55 3220-8254

30 Endereço de e-mail: cristiano.ballus@ufsm.br

31  
32 \*\*Este manuscrito será submetido ao periódico *Food Chemistry*.

## RESUMO

33

34

35 A noz-pecã está mais presente na mesa dos consumidores brasileiros. Há poucos  
36 dados de caracterização química de diversas cultivares, principalmente em relação às  
37 cascas. Neste trabalho foram caracterizados os lipídios e os compostos fenólicos de  
38 nove cultivares de noz-pecã (Barton, Chickasaw, Imperial, Importada, Jackson,  
39 Melhorada, Mohawk, Pawnee e Shawnee) produzidas no Rio Grande do Sul (Brasil),  
40 utilizando-se diferentes técnicas cromatográficas. O teor de lipídios totais das nozes  
41 variou de 51,15% (Imperial) a 63,18% (Importada), sendo os ácidos oleico, linoleico e  
42 palmítico os majoritários em todas as cultivares. Os compostos fenólicos mais  
43 abundantes nas nozes e nas cascas foram os ácidos elágico e gálico, além da  
44 catequina. Após uma hidrólise ácida, destacaram-se o ácido gálico e o ácido 4-  
45 hidroxibenzoico nas nozes e os ácidos gálico, elágico e protocatecuico nas cascas.  
46 Estas informações enfatizam os benefícios do consumo da noz-pecã e da utilização  
47 das cascas como antioxidantes na indústria de alimentos.

48

49

50 **Palavras-chave:** Atividade antioxidante. Ácidos graxos. Nogueira-pecã. *Carya*  
51 *illinoensis*. Cromatografia.

52

## 53 1 Introdução

54 A noz-pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh) K. Koch], é oriunda de países da  
55 América do Norte, Estados Unidos e México, porém, com grande expansão de cultivo  
56 no Brasil, sendo o Rio Grande do Sul o estado que apresenta o maior pomar de noz-  
57 pecã da América Latina (2.312 hectares), com produção de mais de 2.000 toneladas  
58 ao ano e responsável por 74% da produção brasileira, seguido pelo estado de São  
59 Paulo (976 hectares), Paraná (507 hectares) e Santa Catarina (12 hectares)  
60 (BOSCARDIN; COSTA, 2018; FRONZA, et al., 2018). O Rio Grande do Sul conta  
61 ainda com forte incentivo do governo através do projeto Pró-Pecã (Programa Estadual  
62 de Desenvolvimento da Pecanicultura), com o objetivo de aumentar a área cultivada  
63 e produção do fruto.

64 Pertencente ao grupo dos frutos secos, a noz-pecã apresenta na sua  
65 composição 72% de lipídios, 13,9% de carboidratos, 9,6% de fibras, 9,2% de  
66 proteínas, 4% de açúcares totais, 3,5% de água e 1,5% de minerais, conforme dados  
67 do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2018), sendo que estes  
68 valores podem variar nas diferentes cultivares e, pelas condições de crescimento do  
69 fruto. Além disso, os frutos de noz-pecã também são fontes de bioativos, dentre estes  
70 encontram-se os compostos fenólicos em quantidades significativas e estão presentes  
71 tanto nas nozes como nas cascas, contribuindo com sua elevada capacidade  
72 antioxidante, e conseqüentemente, reduzindo o risco de doenças degenerativas como  
73 Alzheimer e Parkinson, além de sua ação anticarcinogênica e diminuição de  
74 problemas cardiovasculares (MERTENS-TALCOTT; PERCIVAL, 2005; MAGNUSON  
75 et al., 2016).

76 Alguns dos principais compostos fenólicos encontrados nas nozes e cascas  
77 são o ácido gálico, este compreendendo cerca de 78%, catequina, epigalocatequina,  
78 ácido clorogênico, epicatequina, ácido elágico, ácido p-hidroxibenzóico, epicatequina-  
79 galato e ácido cafeico, sendo o fruto num todo uma matriz bastante complexa no que  
80 diz respeito à sua composição fenólica (HILBIG et al., 2018; BEUCHAT; PEGG, 2013).  
81 Hilbig et al. (2018), apenas relata em seu estudo uma única cultivar (Barton) de casca  
82 de noz-pecã, não avaliando a influência das demais cultivares existentes, enquanto  
83 Beuchat e Pegg (2013), não reportam sobre compostos fenólicos ligados à matriz  
84 vegetal das nozes e sua liberação por meio de hidrólise ácida.

85 Os estudos realizados por Wu et al. (2004), comprovaram que ao analisar dez  
86 diferentes frutos secos (amêndoas, castanha-do-Pará, castanha-de-caju, avelãs,

87 macadâmias, amendoim, pistache, pinhões, noz-pecã e noz-europeia), o fruto que  
88 apresentou maiores teores de polifenóis totais é a noz-pecã.

89 As nozes além de apresentarem uma fonte múltipla de nutrientes e  
90 componentes bioativos, também são rica fonte de ácidos graxos benéficos à saúde,  
91 com 53% de lipídios monoinsaturados (MUFAs), 28% de poli-insaturados (PUFAs) e  
92 8% de lipídios saturados (SFA) (HADDAD, 2011). Estas podem ser consumidas cruas  
93 ou torradas, incorporadas em saladas, produtos de panificação, sobremesas e pratos  
94 de entrada (BEUCHAT; PEGG, 2013). Enquanto as cascas são utilizadas para  
95 preparo de chá, já que cerca de 40 a 50% é subproduto gerado em relação às nozes  
96 (Prado et al., 2014).

97 Alguns estudos têm indicado as cascas de noz-pecã como grande potencial de  
98 uso antioxidante em diferentes produtos, por conter maiores teores de fenólicos totais  
99 e taninos condensados em relação às nozes da noz-pecã (VILLARREAL-LOZOYA;  
100 LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007; RAJARAM et al., 2001). A utilização de  
101 extrato de casca de noz-pecã como antioxidante natural em margarina, comprovou a  
102 eficiência do mesmo em relação ao antioxidante sintético BHT (hidroxitolueno  
103 butilado) (RIBEIRO et al., 2017).

104 Até o momento, alguns estudos já foram realizados no que diz respeito ao teor  
105 de lipídios totais e perfil de ácidos graxos de diferentes cultivares de noz-pecã, como  
106 é o caso da cultivar Western Schley e Wichita, cultivadas no México, e estas mesmas  
107 também foram avaliadas na Austrália. Já a atividade antioxidante em nozes foi  
108 avaliada em cultivares como Stuart, Wichita e Pawnee, na China. Compostos fenólicos  
109 foram identificados e quantificados nas cascas da cultivar Barton, aqui do Brasil, e nas  
110 nozes de cultivares como Desirable, Kanza e Kiowa, nos Estados Unidos. Em vista  
111 disso, o objetivo deste trabalho é avaliar detalhadamente nove cultivares, em relação  
112 ao teor de lipídios, perfil de ácidos graxos, composição fenólica e a capacidade  
113 antioxidante das nozes e cascas da noz-pecã, do estado do Rio Grande do Sul, Brasil.  
114 A composição bioativa do fruto ainda não foi totalmente explorada, devido ao fato da  
115 noz-pecã apresentar uma grande variedade destes compostos e poucas cultivares  
116 terem sido estudadas em relação às tantas que existem no mundo.

117

118

119

## 120 2 Material e métodos

121

### 122 2.1 Reagentes e padrões analíticos

123 Álcool metílico PA (Neon, Brasil), clorofórmio PA (Synth, Brasil), sulfato de  
124 sódio anidro PA (Neon, Brasil), hexano PA (Synth, Brasil), hexano UV/HPLC (Merck,  
125 Alemanha), acetona PA (Dinâmica, Brasil), ácido sulfúrico PA (Neon, Brasil), hidróxido  
126 de potássio PA (Alphatec, Brasil), fosfato de potássio monobásico anidro PA  
127 (Dinâmica, Brasil), fosfato de potássio bibásico anidro PA (Dinâmica, Brasil),  
128 fluoresceína sódica PA (Exôdo, Brasil), AAPH [2,2'-azobis(2-amidinopropan)  
129 dihydrochloride] (Sigma – Aldrich, EUA), trolox [(±)-6-Hydroxy-2,5,7,8-  
130 tetramethylchromane-2-carboxylic acid] (Sigma - Adrich, EUA), ácido gálico  
131 monohidratado PA (Neon, Brasil), Folin-Ciocalteu 2N (Dinâmica, Brasil), carbonato de  
132 sódio PA (Neon, Brasil), álcool metílico UV/HPLC (Merck, Alemanha), ácido acético  
133 UV/HPLC (Sigma - Adrich, EUA), acetonitrila (Merck, Alemanha), ácido clorídrico PA  
134 (Dinâmica, Brasil), hidróxido de sódio PA (Dinâmica, Brasil), éter etílico PA (Moderna,  
135 Brasil), quercetina 3-glicosídeo (Sigma - Adrich, EUA), FAME mix-37 (Merck,  
136 Alemanha) ácido clorogênico (Chem-Impex, EUA), kaempferol (Cayman Chemical  
137 Company, EUA), ácido elágico dihidratado (TCI América, Japão), ácido cafeico  
138 (Cayman Chemical Company, EUA), ácido vanílico (Oakwood Chemical, EUA), ácido  
139 gálico (Êxodo, Brasil), ácido p-cumárico (Sigma - Adrich, EUA), taxifolin (Sigma -  
140 Adrich, EUA), epigallocatequina (TCI América, Japão) miricetina (TCI América, Japão),  
141 ácido protocatecuico (Cayman Chemical Company, EUA), ácido siríngico (Cayman  
142 Chemical Company, EUA), hesperidina (Cayman Chemical Company, EUA).

143

### 144 2.2 Recepção e preparo das amostras

145 Os frutos de seis cultivares de noz-pecã (Barton, Imperial, Importada,  
146 Melhorada, Mohawk e Shawnee) foram obtidos em parceria com o setor de  
147 Fruticultura do Colégio Politécnico da UFSM (Universidade Federal de Santa Maria),  
148 29° 41' 02" Sul e 53° 48' 25" Oeste, e outras três cultivares (Chickasaw, Jackson e  
149 Pawnee) de doações de produtores do município de Cachoeira do Sul – RS, Brasil,  
150 30° 02' 20" Sul e 52° 53' 38" Oeste.

151 As amostras de noz-pecã foram submetidas a uma pré-secagem realizada com  
152 secador à lenha com temperatura média de 32 °C até um percentual de umidade entre  
153 3-5%, e em seguida descascadas, realizando-se a remoção de nozes deterioradas ou

154 danificadas. Em seguida, as nozes foram embaladas à vácuo e as cascas  
155 armazenadas em sacolas plásticas, com posterior congelamento (-4 °C) até a  
156 realização das análises de caracterização descritas a seguir. Todas as análises foram  
157 realizadas em triplicata.

158

### 159 **2.3 Determinação de lipídios totais e perfil de ácidos graxos por CG-FID**

160 O método para a determinação de lipídios totais das nozes é descrito por Bligh  
161 e Dyer (1959) e *Association of Official Agricultural Chemists* (AOAC) (2005), com  
162 modificações, pesando-se 500 mg de amostra moída. Após a obtenção do teor de  
163 lipídeos totais, uma alíquota do óleo foi retirada e armazenada para posterior análise  
164 de ácidos graxos.

165 Foi realizada a transesterificação/saponificação do óleo conforme Hartman e  
166 Lago (1973), sendo este previamente seco em nitrogênio, pois se encontrava  
167 suspenso em clorofórmio proveniente da extração de lipídios totais, obtendo-se 20 mg  
168 de óleo bruto no tubo de ensaio, sendo adicionado 1 mL de solução de hidróxido de  
169 potássio (KOH) 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, com agitação de 30 s em vórtex e levado ao banho à  
170 100 °C por 10 min. Em seguida, retirou-se os tubos do banho, resfriando-os em água  
171 corrente. Após resfriados, adicionou-se 3 mL de solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1  
172 mol.L<sup>-1</sup>, agitou-se os tubos novamente em vórtex e foram colocados em banho por  
173 100 °C por 10 min. Os tubos foram resfriados novamente em água corrente e  
174 adicionou-se 2 mL de hexano (grau HPLC), agitou-se em vórtex e centrifugou-se a  
175 2500 rpm por 5 min. E por fim, foi separada a fração superior em vial para posterior  
176 injeção no sistema de cromatografia gasosa.

177 Para a determinação do perfil de ácidos graxos presentes no óleo de cada  
178 cultivar de noz-pecã, foi utilizado cromatógrafo a gás com detector de ionização em  
179 chamas (GC-FID) (modelo Varian STAR 3600, Santa Ana, Califórnia, EUA) e um  
180 sistema de injeção automatizado (Varian 8200, Santa Ana, Califórnia, EUA). Para  
181 cada amostra, foi injetada a quantidade de 1 µL em um injetor tipo Split/Splitless, com  
182 operação no modo Split de 1:20 a 250 °C. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio  
183 na pressão constante de 25 psi e os FAMES's foram separados em coluna capilar HP-  
184 88 (100 m x 0,25 mm e 0,20 µm; Agilent, Califórnia, EUA). A programação de  
185 temperatura da coluna foi inicialmente 50 °C, por 1 min, e posteriormente aumentada  
186 para 185 °C a 15 min. Em seguida, houve um aumento de temperatura para 195 °C a  
187 0,5 °C/min e por fim, atingindo a temperatura de 230 °C com elevação de 15 °C/min,

188 permanecendo nesta faixa por 10 min. A temperatura do detector foi mantida em 250  
189 °C. O tempo de retenção dos ácidos graxos foi comparado com os tempos de retenção  
190 da mistura de ésteres metílicos (FAME Mix-37) sendo os resultados apresentados em  
191 forma de porcentagem de cada ácido graxo que foi identificado na porção lipídica, por  
192 normalização de área.

193

#### 194 **2.4 Preparo dos extratos polares para análise de compostos fenólicos totais,** 195 **caracterização de compostos fenólicos por LC-DAD-MS/MS e capacidade** 196 **antioxidante**

197 Os extratos foram preparados conforme de La Rosa, Alvarez-Parrilla e Shahidi  
198 (2011). As cascas e as nozes foram moídas em multiprocessador (Philco, modelo All  
199 in One 2 Citrus), em seguida, peneiradas em tamanho de peneira de 60 mesh para as  
200 cascas e 12 mesh para as nozes.

201

##### 202 **2.4.1 Remoção da gordura das nozes**

203 As nozes primeiramente foram desengorduradas com hexano, pesando-se 15  
204 g de amostra para 150 mL do solvente (1:10 p/v) em erlenmeyer, agitando  
205 manualmente por 3 min, de acordo com La Rosa, Alvarez-Parrilla e Shahidi (2011).  
206 Em seguida filtrou-se a mistura à vácuo e repetiu-se o processo para remoção da  
207 gordura por mais duas vezes. A amostra sólida que se encontrava no papel filtro, foi  
208 colocada na capela de exaustão para a evaporação total do solvente por 24 h e  
209 posterior preparo dos extratos.

210

##### 211 **2.4.2 Preparo dos extratos das cascas e nozes**

212 Tanto para o preparo dos extratos das cascas como das nozes, pesou-se 3 g  
213 de amostra em tubo falcon e foram diluídas em 30 mL de acetona 80% (p/v). Em  
214 seguida, foram colocados em banho agitador a 50 °C por 30 min. Os extratos foram  
215 centrifugados (3000 rpm/10 min) e o precipitado re-extraído. Os sobrenadantes foram  
216 recombinados e rotaevaporados à vácuo a 40 °C/60 rpm (Rotavapor®, modelo R-3)  
217 para remoção do solvente. Os extratos concentrados foram liofilizados por 48 h a -45  
218 °C (Liofilizador Terroni®, modelo LS 3000) e armazenados sob refrigeração até o  
219 momento das análises. Os extratos foram preparados em triplicata.

220



## 221 **2.5 Compostos fenólicos totais**

222 Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método do reagente de  
223 Folin-Ciocalteu, conforme Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999). Pesou-se  
224 10 mg do extrato liofilizado tanto para as cascas como para as nozes de cada cultivar,  
225 e estes foram dissolvidos em 40 e 20 mL de metanol, respectivamente. Em seguida,  
226 20 µL do extrato polar diluído, foi misturado com 100 µL do reagente Folin-Ciocalteu  
227 2 N (diluído 1:10 em água destilada) e 80 µL de carbonato de sódio 7,5%, em  
228 microplaca transparente (polipropileno) de 96 poços e esta foi incubada ao abrigo da  
229 luz, por 2 h. A leitura da microplaca foi realizada em absorvância de 765 nm (Hidex  
230 Sense, modelo 425-301). Uma curva analítica de ácido gálico (fenólico padrão) foi  
231 elaborada com 10 pontos equidistantes em triplicata, com concentração de ácido  
232 gálico variando de 2 a 92 mg.L<sup>-1</sup> ( $r^2 \geq 0,961$ ; valor de p para falta de ajuste 0,151),  
233 onde os resultados foram calculados a partir desta e expressos em g equivalente de  
234 ácido gálico por kg de amostra (g GAE. kg<sup>-1</sup>).

235

## 236 **2.6 Identificação e quantificação de compostos fenólicos por LC-DAD-MS/MS**

237 Os compostos fenólicos foram caracterizados por cromatografia líquida (LC)  
238 acoplada a um detector de arranjos de diodo (DAD), com espectrômetro de massa  
239 triplo quadrupolo (MS) (LCMS 8045, Shimadzu, Kyoto, Japão) provido de uma fonte  
240 de ionização por eletrospray (ESI). A separação foi realizada de acordo com o método  
241 de Abu-Reidah et al. (2019) com modificações e utilizando-se uma coluna de fase  
242 reversa Zorbax RRHD Eclipse C-18 (XDB) (2,1 mm x 150 mm, tamanho de partícula  
243 de 1,8 µm) com uma taxa de fluxo de 0,2 mL/min, temperatura do forno de 35 °C e  
244 volume de injeção de 10 µL. Os solventes utilizados na separação foram água  
245 acidificada (0,5% de ácido acético) como fase móvel A, e acetonitrila para a fase móvel  
246 B, sendo o gradiente linear para fase móvel B de 0-0,01 min, 0%; 0,01-20 min, 20%;  
247 20-21 min, 27%; 21-23 min 30%; 23-30 min, 30%; 30-40 min, 50%; 40-50 min, 75%;  
248 50-60 min, 100%; 60-63 min, 0%; 63-70 min, 0%, totalizando 70 min. Os parâmetros  
249 que foram utilizados na fonte ESI para identificação e quantificação dos compostos  
250 fenólicos são: modo de ionização negativa, fluxo de gás de nebulização 2 L/min, fluxo  
251 de gás de secagem 4 L/min, fluxo de gás de aquecimento 6 L/min, tensão da interface  
252 -3,5 kV, temperatura da interface 350 °C, temperatura do bloco 200 °C, temperatura  
253 da DL (*dessolvation line*) 150 °C. Também foram otimizados os eventos de reação

254 múltipla (MRM) utilizando o software LabSolutions para os compostos apresentados  
255 na Tabela suplementar 1 do material suplementar.

256

## 257 **2.7 Validação do método**

258 A validação do método no LC-DAD-MS/MS deu-se de acordo com o MAPA  
259 (2011) e INMETRO (2016). A linearidade foi verificada a partir das curvas de  
260 calibração dos padrões (ácido gálico, ácido protocatecuico, epigallocatequina,  
261 epicatequina, ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido vanílico, ácido siríngico, ácido p-  
262 cumárico, ácido ferúlico, ácido elágico, taxifolin, quercetina 3-glicosídeo, hesperidina,  
263 miricetina, quercetina, kaempferol, resveratrol e rutina) com dez pontos equidistantes,  
264 sendo estas, injetadas aleatoriamente em triplicata. Também foram realizados os  
265 testes estatísticos de Shapiro-Wilk, Levene, falta de ajuste e ANOVA nas curvas de  
266 calibração. Em relação a precisão intra-dia (no mesmo dia, n = 6) e inter-dia (em três  
267 dias diferentes, n = 3), esta foi avaliada a partir de pontos mínimo, médio e máximo  
268 das concentrações. O limite de detecção (LOD) foi verificado através do desvio padrão  
269 do ponto mais baixo da curva analítica multiplicado por 3,3 e dividido pelo coeficiente  
270 angular da mesma, e o limite de quantificação (LOQ) através do desvio padrão do  
271 ponto mais baixo da curva analítica multiplicado por 10 e dividido pelo coeficiente  
272 angular desta.

273

## 274 **2.8 Preparo dos extratos para injeção no LC-DAD-MS/MS**

275 Os extratos das amostras das cascas e nozes liofilizados foram pesados, 10  
276 mg tanto para as cascas como para as nozes de cada cultivar, dissolvidos em 1 mL  
277 de metanol e filtrados em filtro de seringa PTFE (0,22 µm), sendo em seguida,  
278 injetados no sistema de cromatografia líquida.

279

### 280 **2.8.1 Hidrólise ácida**

281 Outra parte dos extratos liofilizados foi submetida à hidrólise ácida, que  
282 segundo Mattila e Kumpulainen (2002), os ácidos fenólicos podem apresentar-se  
283 como complexos ligados insolúveis através de ligações éster e glicosídicas presentes  
284 na parede celular, sendo liberados normalmente usando hidrólise ácida, básica ou  
285 ambas. Após analisar morangos e framboesas submetidas à hidrólise ácida, os  
286 mesmos autores, observaram a liberação de ácido gálico e ácido protocatecuico.

287 Enquanto Soong e Barlow (2006), submetem sementes de manga à hidrólise ácida,  
288 verificando a maior liberação de ácido gálico e ácido elágico.

289 O método de hidrólise ácida é descrito por de La ROSA; ALVAREZ-PARILLA;  
290 SHAHIDI (2011), em que foram pesados 15 mg de extrato seco em tubos de ensaio,  
291 tanto para as cascas como para as nozes de cada cultivar, e dissolvidos em 12 mL de  
292 ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L<sup>-1</sup> com posterior aquecimento a 95 °C por 4 h em banho-  
293 maria. Após esse período, os tubos foram resfriados e passou-se a mistura ácida para  
294 tubos de falcon e ajustou-se o pH para 2,0 com hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol.L<sup>-1</sup>.  
295 Em seguida, adicionou-se 18 mL de éter etílico e os tubos foram agitados em vórtex  
296 por 1 min e centrifugados (3000 rpm/2 min), coletou-se a fração superior e repetiu-se  
297 o processo de extração com o precipitado por mais duas vezes, os sobrenadantes  
298 foram recombinados e conduzidos ao evaporador rotativo (Rotavapor®, modelo R-3).  
299 Após a evaporação do solvente, os extratos foram ressuspensos em 1 mL de  
300 metanol, filtrados em filtro de seringa PTFE (0,22 µm) e injetados no sistema de  
301 cromatografia líquida. As amostras foram analisadas em triplicata e os resultados  
302 expressos em µg.g<sup>-1</sup>.

303

## 304 **2.9 Capacidade antioxidante - ORAC**

305 A capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC) é descrita por Ou,  
306 Hampsch-Woodill e Prior (2001) e modificado por Dávalos, Gómez-Codovés e  
307 Bartolomé (2004). Inicialmente, pesou-se 10 mg do extrato liofilizado tanto para as  
308 cascas como para as nozes de cada cultivar, e estes foram dissolvidos em 40 e 20  
309 mL de metanol, respectivamente. E, posteriormente foi realizada as diluições destes  
310 em solução tampão 75 mmol.L<sup>-1</sup> (pH 7,4) com 5% de metanol. O reagente AAPH  
311 (0,412 g) foi dissolvido em 10 mL de tampão fosfato 75 mmol.L<sup>-1</sup> (pH 7,4), com  
312 concentração final de 152 mmol.L<sup>-1</sup>. A solução trabalho de fluoresceína (81 mmol.L<sup>-1</sup>),  
313 foi elaborada a partir da diluição da solução estoque (407 mmol.L<sup>-1</sup>) em tampão  
314 fosfato 75 mmol.L<sup>-1</sup> (pH 7,4). A reação ocorreu com a mistura de 25 µL dos extratos  
315 diluídos e 150 µL da solução trabalho de fluoresceína em microplaca preta  
316 (polipropileno) de 96 poços. A microplaca foi então incubada em leitor de microplaca  
317 (Hidex Sense, modelo 425-301) a 37 °C por 10 min, com 485 nm de excitação e 528  
318 nm de emissão, sendo os três últimos minutos sob agitação. Na sequência, foi  
319 adicionado 25 µL do radical AAPH e a microplaca incubada a 37 °C por 90 min,  
320 observando-se o efeito do extrato na inibição do radical. O branco foi realizado com

321 25 µL de solução tampão com 5% de metanol, 150 µL de fluoresceína e 25 µL de  
322 AAPH. Os resultados obtidos foram calculados através da área sob a curva das  
323 amostras e do branco, da diferença entre os dois. A curva consistiu de 8 pontos  
324 equidistantes com diferentes concentrações de Trolox de 100 a 800 mg.L<sup>-1</sup> ( $r^2 \geq 0,977$ ,  
325 valor de p para falta de ajuste 0,561). E, para quantificação da capacidade antioxidante  
326 das amostras, utilizou-se o valor da área sob a curva, com os resultados expressos  
327 em µmol equivalente de Trolox por g de amostra (µmol TE.g<sup>-1</sup>).

328

## 329 **2.10 Análise estatística**

330 Os dados foram submetidos aos testes de Shapiro-Wilk para verificação da  
331 normalidade e teste de Levene para verificar a homocedasticidade, seguido de análise  
332 de variância (ANOVA) e Tukey para avaliar a diferença entre as amostras. Para dados  
333 que não apresentaram normalidade, foi realizado o teste de Kruskal-Wallis seguido de  
334 teste de Dunn-Bonferroni para apontar a diferença entre as amostras. Ainda, quando  
335 os dados se apresentaram com normalidade, porém com heterocedasticidade, estes  
336 eram submetidos após os testes de Shapiro-Wilk e Levene, ao teste de Welch seguido  
337 do teste de Kruskal-Wallis e Dunn-Bonferroni. Para as amostras que apresentaram  
338 apenas duas variáveis, verificou-se a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, a  
339 homocedasticidade pelo teste de Fisher e a verificação da diferença pelo teste T (de  
340 Student). Os valores de  $p < 0,05$  foram considerados significativos. Utilizou-se os  
341 programas Statística 7.0 e IBM SPSS Statistics 20.0.

342

343

## 344 **3 Resultados e discussão**

345

### 346 **3.1 Lipídios totais**

347 A noz-pecã apresenta em sua composição cerca de 65 a 75% de lipídios totais  
348 (TORO-VAZQUEZ, CHARÓ-ALONSO e PÉREZ-BRICEÑO, 1999). Porém, fatores  
349 como a localização, tipo de solo, práticas de horticultura aplicadas, maturidade do  
350 fruto, cultivar e condições climáticas, podem afetar diretamente a composição lipídica  
351 das nozes (BEUCHAT e PEGG, 2013). Neste trabalho não ocorreu avaliação das  
352 condições agroclimáticas e de manejo dos pomares até o momento do recebimento  
353 dos frutos para execução dos experimentos. Este estudo foi uma avaliação da  
354 variabilidade existente no ano produtivo por se tratar de uma cultura perene com

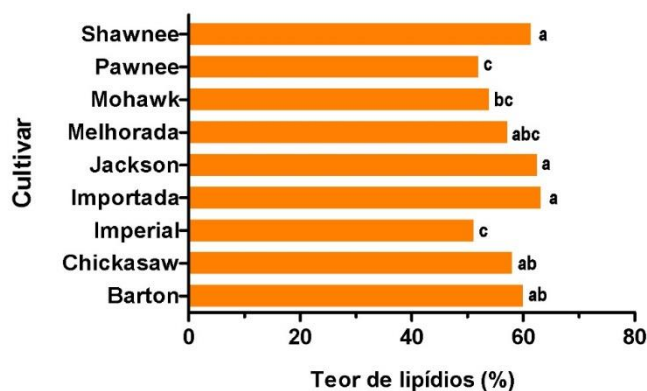
355 elevado intervalo de tempo para se tornar produtiva comercialmente. Cada pomar  
 356 possui as suas características próprias. Em relação a classificação climática de  
 357 Koppen todas as áreas onde se localizam os pomares que foram coletados os frutos  
 358 do experimento pertencem a zona Cfa, ou seja, clima temperado úmido com  
 359 temperatura média do mês mais quente superior a 22 °C e do mês mais frio superior  
 360 a 3 °C.

361 O teor de lipídios pode ser verificado na Figura 1. Este variou entre as nove  
 362 cultivares de 51,15% (Imperial) a 63,18% (Importada). A cultivar Importada, que  
 363 apresentou maior teor de lipídios não diferiu das cultivares Jackson (62,50%),  
 364 Shawnee (61,36%), Barton (59,94%), Chickasaw (58,02%) e Melhorada (57,18%),  
 365 porém diferiu significativamente das cultivares Imperial, Pawnee (51,96%) e Mohawk  
 366 (53,91%), que apresentaram menor teor de lipídios totais. Foi realizada a ANOVA com  
 367 valor significativo para  $p < 0,05$  seguido de Tukey.

368 Ribeiro et al. (2020) encontrou valores de 52,70% para a cultivar Stuart e de  
 369 69,76% na cultivar Imperial, ambas cultivares também produzidas no estado do Rio  
 370 Grande do Sul. Segundo Martins et al., (2019), durante o período de enchimento do  
 371 fruto, temperaturas muito elevadas podem interferir no acúmulo de óleo e no tamanho  
 372 da amêndoa, podendo ocorrer a queda prematura dos frutos.

373

374 Figura 1. Teor de lipídios totais nas nove cultivares de noz-pecã.



375

376 \*As letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras à nível de significância de 95%.

377

378

### 379 3.2 Perfil de ácidos graxos

380 Os ácidos graxos de maior concentração encontrados no óleo de noz-pecã são  
381 o oleico (59,14 – 61,87%), linoleico (26,31 – 28,67%), palmítico (6,39 – 7,19%) e  
382 esteárico (2,51 – 3,52%), conforme Juhaimi et al. (2017). Estes ácidos graxos que  
383 constituem o perfil lipídico da noz-pecã, foram encontrados nas nove cultivares  
384 analisadas, conforme a Tabela 2, sendo que valores maiores para ácido linolênico  
385 (18:3n3) foram identificados, em relação ao ácido graxo esteárico (18:0), exceto na  
386 cultivar Shawnee. O ácido linolênico está presente em todas as cultivares, mas com  
387 valores inferiores à 1%, com exceção da cultivar Melhorada, que apresentou 1,31%  
388 em sua composição.

389 O ácido oleico (18:1n9) é o ácido graxo predominante nas nove cultivares,  
390 variando de 60,75% (Melhorada) a 81,21% (Shawnee), com diferença significativa  
391 nestas duas cultivares ( $p < 0,05$ ), após a aplicação do teste de Kruskal-Wallis seguido  
392 do teste de Dunn-Bonferroni, não diferindo das demais. Já o inverso aconteceu para  
393 o ácido linoleico (18:2n6), a cultivar Shawnee apresentou o menor valor deste quando  
394 comparada a cultivar Melhorada (10,44 e 29,20%, respectivamente), também diferindo  
395 significativamente ( $p < 0,05$ ), através do teste de Kruskal-Wallis e Dunn-Bonferroni.

396 Durante o processo de amadurecimento do fruto, a porção de ácidos graxos  
397 saturados (SFA) tende a diminuir conforme o fruto amadurece, enquanto ocorre um  
398 aumento significativo de ácidos graxos monoinsaturados, principalmente de ácido  
399 oleico (BOUALI et al., 2013). E de acordo com Gardea e Martínez-Téllez (2011), é na  
400 etapa de expansão do embrião e do cotilédone que ocorre o acúmulo dos ácidos  
401 graxos nas nozes.

402 Já os demais ácidos graxos como o palmítico (16:0), esteárico (18:0),  
403 araquídico (20:0) e gadoleico (20:1), também estão presentes na composição das  
404 nove cultivares de noz-pecã, mas em quantidades inferiores a 8%.

405 Ribeiro et al. (2020), também encontrou valores semelhantes para ácido oleico,  
406 que variaram de 65,53% na cultivar Stuart a 72,99% na cultivar Mahan, e quantidades  
407 de ácido linoleico que variaram de 16,27% a 22,50%, nas cultivares Mahan e Barton,  
408 respectivamente.

409 A ingestão de ácidos graxos como MUFA (ácidos graxos monoinsaturados) e  
410 PUFA (ácidos graxos poli-insaturados) numa alimentação equilibrada, pode trazer  
411 benefícios no que diz respeito à saúde do indivíduo, pois seu consumo está associado  
412 à diminuição do colesterol (LDL – *low density lipoprotein*), regulação da pressão

413 arterial, proteção contra doenças cardiovasculares e inflamatórias, e coagulação  
414 sanguínea (RAJARAM et al., 2001). Cabe ainda ressaltar que os valores baixos  
415 encontrados para ácidos graxos saturados são vistos de maneira positiva, uma vez  
416 que, o consumo elevado destes, auxiliam no desenvolvimento da obesidade e outras  
417 comorbidades, além do aumento dos níveis de colesterol LDL (ATANASOV et al.,  
418 2018).

419         A relação entre os ácidos linoleico (n6) e linolênico (n3), ambos poli-  
420 insaturados, é que quando ocorre a síntese do ácido linoleico no organismo, este  
421 também tem sua conversão em ácido linolênico através da ação de enzimas (MARTIN  
422 et al., 2006). Assim, a conversão de ácido linolênico é totalmente influenciada pelo  
423 teor de ácido linoleico presente no alimento. Com base nisso, observa-se na Tabela 1  
424 que a cultivar que maior tende a apresentar esta conversão é a Imperial com 30,79%  
425 e a que menor apresenta é a Shawnee, com apenas 19,60%, ambas diferindo  
426 estatisticamente.

427

428 Tabela 1. Perfil de ácidos graxos de nove cultivares de noz-pecã.

Ácido graxo	Barton	Chickasaw	Imperial	Importada	Melhorada	Mohawk	Jackson	Pawnee	Shawnee
	%								
<b>16:0</b>	6,22 ± 0,29 <sup>cd</sup>	5,92 ± 0,33 <sup>cd</sup>	6,09 ± 0,16 <sup>cd</sup>	7,16 ± 0,39 <sup>ab</sup>	7,90 ± 0,21 <sup>a</sup>	5,31 ± 0,33 <sup>d</sup>	7,47 ± 0,22 <sup>ab</sup>	6,19 ± 0,10 <sup>cd</sup>	6,59 ± 0,61 <sup>bc</sup>
<b>18:0</b>	0,51 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,54 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,72 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,50 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,60 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,46 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,59 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,71 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,83 ± 0,46 <sup>a</sup>
<b>18:1n9</b>	76,50 ± 0,16 <sup>ab</sup>	73,95 ± 1,07 <sup>abc</sup>	73,68 ± 0,26 <sup>abc</sup>	72,51 ± 0,51 <sup>abc</sup>	60,75 ± 0,63 <sup>c</sup>	75,00 ± 0,99 <sup>abc</sup>	65,77 ± 0,12 <sup>bc</sup>	71,69 ± 0,24 <sup>abc</sup>	81,21 ± 0,83 <sup>a</sup>
<b>18:2n6</b>	15,63 ± 0,29 <sup>bc</sup>	18,48 ± 1,22 <sup>abc</sup>	18,49 ± 0,25 <sup>abc</sup>	18,54 ± 0,63 <sup>abc</sup>	29,20 ± 0,58 <sup>a</sup>	18,12 ± 0,89 <sup>abc</sup>	24,87 ± 0,30 <sup>ab</sup>	20,20 ± 0,26 <sup>abc</sup>	10,44 ± 0,25 <sup>c</sup>
<b>18:3n3</b>	0,69 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,75 ± 0,14 <sup>ab</sup>	0,60 ± 0,05 <sup>ab</sup>	0,91 ± 0,08 <sup>ab</sup>	1,31 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,67 ± 0,07 <sup>ab</sup>	0,88 ± 0,03 <sup>ab</sup>	0,88 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,53 ± 0,01 <sup>b</sup>
<b>20:0</b>	0,12 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,15 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,09 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,17 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,00 <sup>a</sup>
<b>20:1</b>	0,32 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,24 ± 0,03 <sup>abc</sup>	0,26 ± 0,07 <sup>abc</sup>	0,26 ± 0,04 <sup>ab</sup>	0,15 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,31 ± 0,04 <sup>ab</sup>	0,27 ± 0,04 <sup>ab</sup>	0,20 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,26 ± 0,01 <sup>abc</sup>
<b>Σ SFA</b>	6,85 ± 0,27 <sup>ab</sup>	6,59 ± 0,32 <sup>ab</sup>	6,96 ± 0,08 <sup>ab</sup>	7,77 ± 0,35 <sup>ab</sup>	8,59 ± 0,16 <sup>a</sup>	5,89 ± 0,32 <sup>b</sup>	8,22 ± 0,28 <sup>ab</sup>	7,02 ± 0,09 <sup>ab</sup>	7,55 ± 1,07 <sup>ab</sup>
<b>Σ UFA</b>	93,15 ± 0,27 <sup>ab</sup>	93,41 ± 0,32 <sup>ab</sup>	93,04 ± 0,08 <sup>ab</sup>	92,23 ± 0,35 <sup>ab</sup>	91,41 ± 0,16 <sup>b</sup>	94,11 ± 0,32 <sup>a</sup>	91,78 ± 0,28 <sup>ab</sup>	92,98 ± 0,09 <sup>ab</sup>	92,45 ± 1,07 <sup>ab</sup>
<b>Σ MUFA</b>	76,82 ± 0,20 <sup>ab</sup>	74,18 ± 1,04 <sup>abc</sup>	73,94 ± 0,27 <sup>abc</sup>	72,77 ± 0,46 <sup>abc</sup>	60,90 ± 0,65 <sup>c</sup>	75,31 ± 1,03 <sup>abc</sup>	66,04 ± 0,08 <sup>bc</sup>	71,90 ± 0,26 <sup>abc</sup>	81,43 ± 0,82 <sup>a</sup>
<b>Σ PUFA</b>	16,32 ± 0,29 <sup>bc</sup>	19,22 ± 1,36 <sup>abc</sup>	19,10 ± 0,23 <sup>abc</sup>	19,45 ± 0,71 <sup>abc</sup>	30,51 ± 0,66 <sup>a</sup>	18,80 ± 0,96 <sup>abc</sup>	25,74 ± 0,33 <sup>ab</sup>	21,08 ± 0,26 <sup>abc</sup>	10,97 ± 0,26 <sup>c</sup>
<b>n6/n3</b>	22,55 ± 0,57 <sup>ab</sup>	25,17 ± 3,48 <sup>ab</sup>	30,79 ± 3,07 <sup>a</sup>	20,43 ± 1,07 <sup>ab</sup>	22,42 ± 1,07 <sup>ab</sup>	27,01 ± 1,50 <sup>ab</sup>	28,69 ± 0,74 <sup>ab</sup>	22,85 ± 0,41 <sup>ab</sup>	19,60 ± 0,22 <sup>b</sup>

429 16:0 (ácido palmítico), 18:0 (ácido esteárico), 18:1n9 (ácido oleico), 18:2n6 (ácido linoleico), 18:3n3 (ácido linolênico), 20:0 (ácido araquídico), 20:1 (ácido  
430 gadoleico), SFA (ácidos graxos saturados), UFA (ácidos graxos insaturados), MUFA (ácidos graxos monoinsaturados), PUFA (ácidos graxos poli-insaturados).  
431 \*As letras diferentes na mesma linha indicam que houve diferença significativa entre as amostras à nível de significância de 95%.



### 432 3.3 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (ORAC)

433

#### 434 3.3.1 Nozes

435 Na Figura 2 (A), pode-se observar a quantidade de compostos fenólicos totais  
436 nas nozes das diferentes cultivares. Estes compostos variam de 12,82 g GAE.kg<sup>-1</sup>  
437 (Barton) a 22,07 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Mohawk), sendo que não houve diferença significativa  
438 entre as amostras ( $p > 0,05$ ), que se comprovou com a aplicação de ANOVA e Tukey.  
439 As demais cultivares obtiveram valores de 13,02 (Importada), 14,49 (Imperial), 14,66  
440 (Melhorada), 15,20 (Jackson), 16,45 (Chickasaw), 18,00 (Pawnee) e 18,68  
441 (Shawnee), sendo todos os valores expressos em g GAE.kg<sup>-1</sup>. Enquanto Wu et al.,  
442 (2004), encontrou o valor de 0,020 g GAE.kg<sup>-1</sup> em nozes comercializadas nos  
443 supermercados dos Estados Unidos, de La Rosa et al. (2014), avaliou o conteúdo  
444 fenólico de noz-pecã de diferentes regiões do estado de Chihuahua (Norte, Sul e  
445 Centro), México, encontrando valor médio de 0,009 g GAE.kg<sup>-1</sup>.

446 Já a atividade antioxidante das nozes, verificada pelo método ORAC, foi  
447 relativamente alta, com variação de 11,33  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$  na cultivar Barton a 150,80  
448  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$  na cultivar Pawnee. Valores ainda mais altos foram encontrados por  
449 Villarreal-Lozoya et al. (2007) nas cultivares Pawnee (562  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ ) e Shawnee  
450 (623  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ ) também em fruto desengordurado. Houve diferença estatística entre  
451 as amostras Barton e Pawnee, porém as demais cultivares não diferiram destas,  
452 sendo constatada esta diferença através da aplicação do teste de Kruskal-Wallis ( $p <$   
453  $0,05$ ) seguido do teste de Dunn-Bonferroni. As demais cultivares apresentaram  
454 valores de 15,97 (Shawnee), 28,61 (Mohawk), 54,09 (Chickasaw), 70,30 (Jackson),  
455 90,91 (Imperial), 101,25 (Melhorada) e 113,75 (Importada), com todos os valores  
456 expressos em  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ .

457 Desta forma, pôde-se constatar que a atividade antioxidante não é relativa  
458 quanto ao teor de compostos fenólicos presentes na maioria das cultivares, como  
459 pode ser observado na Figura 2 (A). Isto pode ocorrer devido o método de Folin-  
460 Ciocalteu abranger interferentes como açúcares, amins aromáticas, dióxido de  
461 enxofre, ácido ascórbico e ácidos orgânicos, assim como fenóis simples e polifenóis  
462 (ARAÚJO, 2015). Porém há exceção das cultivares Barton, Mohawk e Shawnee, que  
463 apresentaram quantidades correspondentes tanto para atividade antioxidante como  
464 para fenólicos totais.

465

### 466 3.3.2 Cascas

467 Na Figura 2 (B), têm-se a quantidade de fenólicos totais presentes nas cascas  
468 das diferentes cultivares, sendo que estes valores variaram de 75,48 g GAE.kg<sup>-1</sup>  
469 (Mohawk) a 239,92 g GAE.kg<sup>-1</sup> (Pawnee), não havendo diferença significativa entre  
470 as amostras com verificação do valor de  $p < 0,05$  para teste de Kruskal-Wallis, porém  
471 seguido do teste de Dunn-Bonferroni que comprovou que não há tal diferença  
472 significativa. Os valores de fenólicos totais encontrados nas demais cultivares foram  
473 de 84,14 (Jackson), 88,60 (Imperial), 119,15 (Melhorada), 165,23 (Chickasaw), 210,89  
474 (Shawnee), 224,98 (Barton), 225,30 (Importada), todos os valores expressos em g  
475 GAE.kg<sup>-1</sup>. Hilbig et al. (2018) encontrou valores de 0,29 g GAE.kg<sup>-1</sup> em extrato aquoso  
476 e de 0,39 g GAE.kg<sup>-1</sup> em extrato hidroalcolico, e Prado et al. (2014) de 0,18 g GAE.kg<sup>-1</sup>  
477 e 0,17 g GAE.kg<sup>-1</sup> na infusão do pó da casca em água e etanol, respectivamente.

478 A atividade antioxidante nas cascas de noz-pecã demonstrou-se elevada com  
479 variação de 53,38  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$  (Mohawk) a 180,77  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$  (Shawnee), sendo que  
480 as demais cultivares apresentaram valores de 78,19 (Imperial), 83,25 (Jackson), 95,82  
481 (Chickasaw), 131,31 (Melhorada), 144,02 (Barton), 173,69 (Pawnee) e 174,52  
482 (Importada) com todos os valores expressos em  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ . Houve diferença  
483 significativa entre as amostras Mohawk e Shawnee, porém as demais cultivares não  
484 diferiram destas, sendo realizado teste de Welch que apontou diferença significativa  
485 ( $p < 0,05$ ), seguido de teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) e Dunn-Bonferroni. De La  
486 ROSA; ALVAREZ-PARILLA; SHAHIDI (2011), encontraram valores superiores de  
487 atividade antioxidante em uma mistura de cascas de duas cultivares, Wichita e  
488 Western, 680,30, 859,50 e 1350,30  $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ , do estado de Chihuahua, México.

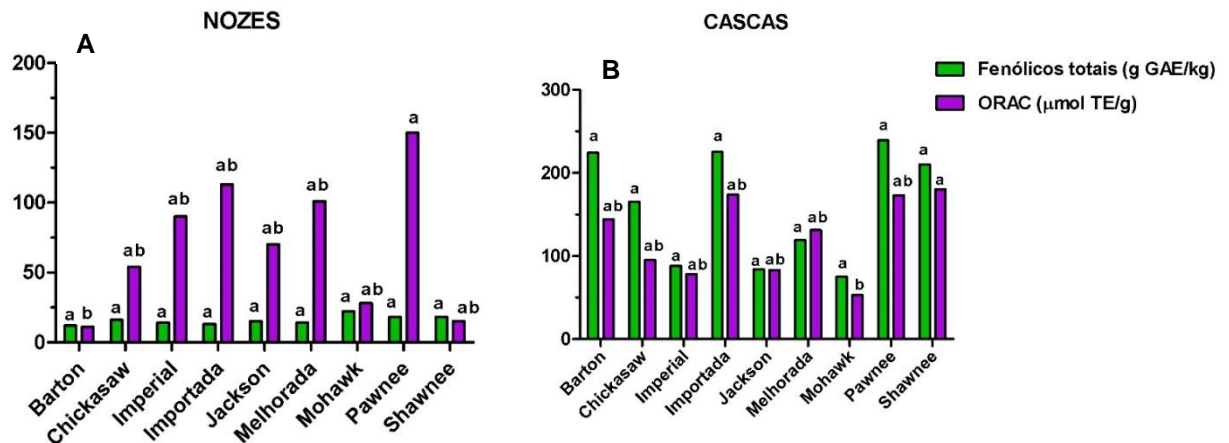
489 Como as cascas são consideradas subprodutos, e são descartadas em  
490 grandes quantidades pela indústria de nozes, algumas alternativas vêm sendo  
491 estudadas para seu destino, para não serem apenas utilizadas na queima de  
492 aquecimento de caldeiras ou adubo orgânico, mas sim, em sua aplicação como  
493 antioxidantes na indústria de alimentos. Villarreal-Lozoya et al. (2007), também afirma  
494 em seu estudo que a casca de noz-pecã por apresentar alta capacidade antioxidante  
495 pode representar uma nova fonte de antioxidantes, já que seu mercado apresenta  
496 limitações para seu uso. Enquanto Ribeiro et al. (2017), investigou o uso de extratos  
497 da casca de noz-pecã em emulsões de margarinas e acompanhou sua vida de  
498 prateleira, sendo que comprovou a mesma eficiência destes em relação à

499 antioxidantes comerciais (naturais e sintéticos), sugerindo assim, seu uso potencial  
500 na indústria alimentícia.

501

502 Figura 2. Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante de nozes e cascas de  
503 diferentes cultivares de noz-pecã.

504



505 \*Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença significativa.

506

507

### 508 3.4 Caracterização e quantificação de compostos fenólicos por LC-DAD- 509 MS/MS

510

#### 511 3.4.1 Resultados da validação do método

512 Conforme pode ser observado na Tabela 2, nela são apresentados os dados  
513 obtidos a partir da validação do método cromatográfico. Os limites de detecção e de  
514 quantificação podem ser considerados de forma geral muito baixos, o que remete à  
515 alta sensibilidade do equipamento. Os resultados para intra-dia e inter-dia mostraram-  
516 se aceitáveis e as curvas analíticas convenientes ao valor de  $p$  obtido pela falta de  
517 ajuste ( $p > 0,05$ ), podendo assim serem utilizadas para a quantificação dos compostos  
518 fenólicos.

519

520 Tabela 2. Validação do método em LC-DAD-MS/MS.

Composto	LOD (ng.mL <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.mL <sup>-1</sup> )	Intra- dia (n=6)	Inter- dia (n=3)	Ponto mínimo (mg/L)	Ponto médio (mg/L)	Ponto máximo (mg/L)	Linearidade (ng.mL <sup>-1</sup> )	Equação	r <sup>2</sup>	Lack of fit (p > 0,05)
Ácido gálico	0,0004	0,0014	1,79	8,32	2,38	7,13	11,88	5,28-242,88	y = 8818,923654x - 100611,6977	0,9928	0,108
Ácido protocatecuico	0,0008	0,0024	-	-	-	-	-	5,23-240,43	y = 30065,46154x + 8581,188	0,9993	0,901
Epigallocatequina	1,1194	3,3921	2,75	9,04	1,96	5,88	9,80	5,23-109,76	y = 2759,279337x - 8929,1	0,9956	0,068
Ácido clorogênico	0,0005	0,0016	2,21	8,95	0,78	2,35	3,92	5,23-240,43	y = 19946,16262x - 64424,04005	0,9685	0,093
Ácido vanílico	0,216	0,6547	4,04	9,61	3,49	10,48	17,46	5,15-237,97	y = 4505,408043x - 8665,879934	0,9978	0,590
Ácido cafeico	0,0008	0,0025	3,02	8,80	0,78	2,33	3,88	5,17-237,97	y = 30803,54078x - 64011,67336	0,9988	0,076
Ácido sirínico	0,0016	0,0051	-	-	-	-	-	5,23-240,43	y = 8084,851957x - 18393,74532	0,9924	0,574
Epicatequina	0,0036	0,0111	3,19	10,80	7,20	21,6	36,00	4,8-220,80	y = 2994,224277x - 10794,48475	0,9969	0,229
Ácido p-cumárico	0,0007	0,0023	1,58	7,15	0,78	2,80	4,70	5,23-240,43	y = 14901,24316x - 38838,75718	0,9984	0,126
Ácido ferúlico	0,0012	0,0037	2,26	5,89	3,56	10,69	17,82	5,28-242,88	y = 4224,218766x - 6027,600067	0,9966	0,724
Ácido elágico	0,0053	0,0161	4,12	12,99	2,35	6,17	8,82	5,23-240,43	y = 2647,51704x + 34295,29016	0,9685	0,156
Rutina	0,0003	0,0011	2,42	8,87	1,37	4,90	8,23	5,23-240,43	y = 15188,19994x + 14620,50909	0,9993	0,178
Taxifolin	0,0003	0,0011	2,25	10,21	2,38	6,30	8,33	4,53-208,53	y = 26780,31625x - 29263,50027	0,9974	0,384
Quercetina 3-glicosídeo	0,0004	0,0012	2,10	11,60	0,72	2,88	5,04	4,80-220,80	y = 35733,98036x - 15703,47127	0,9991	0,930
Hesperidina	0,0012	0,0038	-	-	-	-	-	5,23-240,43	y = 10043,41434x - 14463,73684	0,9967	0,837

Composto	LOD (ng.mL <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.mL <sup>-1</sup> )	Intra- dia (n=6)	Inter- dia (n=3)	Ponto mínimo (mg/L)	Ponto médio (mg/L)	Ponto máximo (mg/L)	Linearidade (ng.mL <sup>-1</sup> )	Equação	r <sup>2</sup>	Lack of fit (p > 0,05)
Miricetina	0,0021	0,0064	4,85	15,02	1,63	6,11	9,17	5,17-237,97	$y = 19134,29709x - 57961,90712$	0,9895	0,268
Resveratrol	2,049	6,2093	2,42	7,28	1,78	9,90	17,82	31,7-242,88	$y = 671,5714459x - 7763,333916$	0,995	0,102
Quercetina	0,0020	0,006	3,06	8,76	1,60	4,79	6,98	5,07-233,07	$y = 35838,18805x + 14909,78271$	0,9993	0,128
Kaempferol	0,0014	0,0042	1,94	6,32	4,70	12,35	17,64	5,23-240,43	$y = 2564,492788x - 1512,030738$	0,9974	0,121

521

\*LOD: limite de detecção. LOQ: limite de quantificação. (-): dados em avaliação.

### 522 3.4.2 Nozes e cascas não hidrolisadas

523 Todos os compostos fenólicos foram identificados utilizando padrões, com base  
524 na comparação do tempo de retenção (Tr), UV e m/z. Os compostos, ácido 4-  
525 hidroxibenzóico, catequina, ácido sinápico, luteolina, naringenina, apigenina e ácido  
526 *trans*-cinâmico foram quantificados através de compostos da mesma classe com  
527 estrutura química respectivamente semelhante, pois não tínhamos estes padrões para  
528 realizar sua quantificação, e ele foi aplicado para estes compostos nas cascas.

529 Nas Tabelas 3 e 4, pode-se observar os compostos fenólicos encontrados nas  
530 nozes e cascas das nove cultivares. Vinte compostos foram identificados e  
531 quantificados tanto nas nozes como nas cascas. Estes compostos, pertencem à  
532 classe dos fenóis ácidos (ácidos hidroxibenzóicos e ácidos hidroxicinâmicos) e  
533 flavonoides (flavonóis, flavonas, flavanonas e flavanóis). Nas nozes, os compostos  
534 fenólicos que mais se destacam é o ácido elágico, apresentando o valor de 299,00  
535  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na cultivar Chickasaw, seguido da catequina 146,98  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na cultivar Mohawk  
536 e ácido gálico 26,61  $\mu\text{g.g}^{-1}$  também na cultivar Mohawk. Nas cascas, o ácido elágico  
537 e o ácido gálico são também os compostos que encontram-se em maiores  
538 quantidades, 73,54  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e 25,87  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente, na cultivar Chickasaw, e a  
539 catequina 20,69  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na cultivar Barton. Os valores encontrados foram calculados  
540 para a amostra bruta. Robbins et al. (2014) relata em seu trabalho que encontrou  
541 estes mesmos compostos, sendo o ácido elágico o maior constituinte das nozes. E  
542 Kureck et al. (2018), identificou por LC-DAD compostos idênticos em cascas de nozes,  
543 como o ácido gálico, ácido 4-hidroxibenzóico, catequina, ácido clorogênico, ácido  
544 vanílico, ácido cafeico e ácido elágico, sendo este último o mais relevante, na cultivar  
545 Barton. Enquanto neste estudo foi realizada a identificação dos compostos fenólicos  
546 por LC-DAD-MS/MS com maior capacidade de detecção dos mesmos em baixas  
547 quantidades, sendo também uma técnica mais seletiva na identificação de  
548 determinados compostos.

549 A partir do somatório total dos compostos fenólicos quantificados em cada  
550 cultivar, a amostra que apresentou maior teor destes compostos foi a Shawnee  
551 (363,35  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e a Importada o menor valor (137,26  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), não havendo diferença  
552 estatística entre as amostras através do teste de Kruskal-Wallis seguido de Dunn-  
553 Bonferroni. Já nas cascas, a cultivar Chickasaw apresentou 107,85  $\mu\text{g.g}^{-1}$  no total de  
554 compostos quantificados e a Melhorada apenas 12,60  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , havendo diferença

555 estatística entre estas duas amostras pelo teste de Kruskal-Wallis seguido de Dunn-  
556 Bonferroni.

557 Curiosamente, compostos como o ácido sinápico, quercetina 3-glicosídeo,  
558 luteolina e hesperidina, ainda não são relatados com tanta frequência em nozes e  
559 cascas de noz-pecã na literatura, pois como são compostos que podem apresentar-  
560 se em baixas quantidades neste tipo de amostra, muitas vezes acabam não sendo  
561 identificados ou quantificados pelo equipamento, ou por serem mais sensíveis frente  
562 às condições de preparo da amostra. Nas nozes, a hesperidina esteve presente  
563 apenas na cultivar Melhorada, a luteolina apresenta-se em todas as cultivares porém  
564 não foi possível sua quantificação, o ácido sinápico apenas não encontra-se na  
565 cultivar Chickasaw e a quercetina 3-glicosídeo está em todas as nove cultivares com  
566 valores inferiores à 1%. Nas cascas, hesperidina foi detectada na Chickasaw com  
567 valor inferior a 1% e nas cultivares Jackson e Mohawk não sendo quantificada. A  
568 luteolina encontra-se em todas as cultivares, porém não sendo possível sua  
569 quantificação e a quercetina 3-glicosídeo também apresenta valores inferiores a 1%  
570 nas cultivares Barton e Importada, mas nas demais cultivares não foi quantificada.

571

### 572 **3.4.3 Nozes e cascas hidrolisadas**

573 O propósito da hidrólise ácida é aumentar a liberação de compostos fenólicos  
574 insolúveis que estão presos nas paredes celulares, bem como separar fenólicos  
575 esterificados ligados à glicosídeos. Com a realização da hidrólise ácida nas nozes e  
576 cascas, pode-se observar nas Tabelas 3 e 4 que um total de quinze compostos  
577 fenólicos foram identificados e quantificados nas nozes e cerca de dezessete  
578 compostos nas cascas das nove cultivares. Compostos como a catequina, ácido  
579 clorogênico, ácido elágico e quercetina 3-glicosídeo, possivelmente foram degradados  
580 pela hidrólise ácida nas nozes, e um aumento surpreendente na quantidade de ácido  
581 gálico, ácido protocatecuico, ácido 4-hidroxibenzoico e ácido vanílico, em todas as  
582 cultivares foi observado. Assim como, nas cascas também se notou um aumento  
583 significativo nas quantidades de ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido 4-  
584 hidroxibenzoico, ácido vanílico, ácido sirínico, ácido elágico e miricetina, e perda dos  
585 compostos catequina e ácido clorogênico. O ácido gálico é derivado do ácido  
586 chiquímico, assim como, a catequina é derivada do ácido cinâmico e ácido malônico,  
587 ambos responsáveis pela formação dos flavonoides, sendo o ácido cinâmico também  
588 derivado da rota metabólica do ácido chiquímico. O ácido cinâmico é responsável pela

589 formação dos compostos fenólicos simples (benzoicos ou cinâmicos), desta forma, a  
590 degradação da catequina pode ter resultado no aumento da classe de compostos  
591 fenólicos hidroxibenzóicos, como é o caso dos ácidos protocatecuico, 4-  
592 hidroxibenzóico, vanílico, siríngico, elágico e o próprio ácido gálico, assim como, da  
593 miricetina que pertence ao grupo dos flavonoides (SANTOS et al., 2007; DE  
594 OLIVEIRA; BASTOS, 2011; ARAÚJO, 2015).

595 Em matrizes vegetais as ligações éster e éter são as principais formas de  
596 interação molecular com hemicelulose e lignina na parede celular, sendo estas  
597 ligações quebradas por meio da hidrólise, disponibilizando ácidos fenólicos na sua  
598 forma conjugada (MATTILA; KUMPULAINEN, 2002). Um exemplo do que ocorre com  
599 a rutina (flavonol glicosídico) quando submetida à hidrólise ácida, é a liberação da  
600 quercetina (aglicona) e do açúcar, assim como, a rutina também pode resultar em  
601 isoquercetina e ramnose.

602 Quando analisados os valores dos somatórios totais de compostos fenólicos  
603 quantificados nas nozes e cascas hidrolisados, observa-se que nas nozes, as  
604 cultivares Mohawk, Shawnee, Chickasaw e Barton, não tiveram um aumento no teor  
605 de fenólicos quando comparadas às nozes sem hidrólise e às demais cultivares. Isto  
606 pode se dar ao fato de que estas cultivares, apresentavam maiores quantidades dos  
607 compostos catequina e ácido elágico, que quando submetidos à hidrólise ácida, estes  
608 possivelmente foram degradados. O mesmo não pode ser observado nas cascas  
609 hidrolisadas, pois todas as cultivares tiveram um aumento significativo na quantidade  
610 de fenólicos, variando de 634,02  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Barton) a 211,24  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Melhorada), diferindo  
611 estatisticamente após aplicação do teste de Kruskal-Wallis seguido de Dunn-  
612 Bonferroni. Isto pode ser devido ao aumento significativo de ácido elágico após a  
613 hidrólise ácida, pois as cascas apresentam quantidades elevadas de taninos  
614 hidrolisáveis em sua composição em relação às nozes, o que proporcionou a liberação  
615 do ácido elágico dos elagitaninos, que são uma classe de taninos hidrolisáveis. As  
616 cascas da cultivar Melhorada, foram as únicas que apresentaram a menor quantidade  
617 de compostos fenólicos quando hidrolisadas e sem hidrólise.

618 Há estudos que relatam que o ácido clorogênico e a catequina são altamente  
619 instáveis quando submetidos a condições ácidas e de temperaturas elevadas. Já para  
620 o ácido elágico, derivado dimérico do ácido gálico, ainda há controvérsias, pois  
621 segundo Garcia-Villalba et al. (2015), este é o principal composto formado da hidrólise  
622 ácida em extrato de romã, enquanto Ross, Beta e Arntfield (2009), afirma que a perda



623 de ácidos fenólicos após hidrólise ácida pode ser observada e que ela não tem efeito  
624 de degradação sobre o ácido gálico, já que este está fortemente ligado a parede  
625 celular. Mattila e Kumpulainen (2002) apontam em seu estudo que a hidrólise ácida  
626 provocou a liberação de maiores quantidades de ácido gálico.

627 Tabela 3. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos presentes nas nozes de diferentes cultivares por LC-DAD-MS/MS  
628 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

	Barton	Chickasaw	Imperial	Importada	Jackson	Melhorada	Mohawk	Pawnee	Shawnee
<b>Nozes sem hidrólise</b>									
Ácido gálico	9,08±0,92 <sup>b</sup>	20,02±0,63 <sup>ab</sup>	17,50±2,35 <sup>ab</sup>	11,95±0,92 <sup>ab</sup>	10,71±0,85 <sup>ab</sup>	13,52±1,14 <sup>ab</sup>	26,61±3,82 <sup>a</sup>	18,62±0,40 <sup>ab</sup>	16,95±2,45 <sup>ab</sup>
Ácido protocatecuico	0,05±0,01 <sup>b</sup>	0,10±0,01 <sup>ab</sup>	NQ	0,06±0,01 <sup>ab</sup>	0,05±0,01 <sup>ab</sup>	0,08±0,01 <sup>ab</sup>	0,16±0,02 <sup>a</sup>	0,11±0,01 <sup>ab</sup>	0,08±0,003 <sup>ab</sup>
Ácido 4-hidroxibenzóico	0,60±0,18 <sup>a</sup>	0,46±0,09 <sup>a</sup>	0,83±0,16 <sup>a</sup>	0,82±0,27 <sup>a</sup>	0,43±0,04 <sup>a</sup>	0,66±0,20 <sup>a</sup>	0,91±0,16 <sup>a</sup>	0,91±0,15 <sup>a</sup>	0,46±0,04 <sup>a</sup>
Ácido clorogênico	NQ	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	NQ	ND	NQ
Catequina	67,80±6,78 <sup>ab</sup>	34,00±2,97 <sup>b</sup>	71,02±7,42 <sup>ab</sup>	36,08±4,30 <sup>b</sup>	53,94±6,17 <sup>ab</sup>	85,59±5,36 <sup>ab</sup>	146,98±38,76 <sup>a</sup>	66,88±2,11 <sup>ab</sup>	82,22±9,83 <sup>ab</sup>
Ácido cafeico	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Ácido vanílico	0,19±0,02 <sup>ab</sup>	0,15±0,02 <sup>b</sup>	0,35±0,02 <sup>ab</sup>	0,26±0,04 <sup>ab</sup>	0,23±0,02 <sup>ab</sup>	0,49±0,11 <sup>a</sup>	0,83±0,15 <sup>a</sup>	0,34±0,03 <sup>ab</sup>	0,20±0,02 <sup>ab</sup>
Ácido siríngico	0,05±0,01 <sup>b</sup>	NQ	NQ	NQ	NQ	0,07±0,02 <sup>b</sup>	0,12±0,01 <sup>a</sup>	NQ	NQ
Ácido p-cumárico	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	0,13±0,02 <sup>ab</sup>	0,15±0,01 <sup>ab</sup>	0,16±0,01 <sup>a</sup>	0,09±0,002 <sup>b</sup>
Ácido ferúlico	0,31±0,02 <sup>a</sup>	0,17±0,04 <sup>a</sup>	0,26±0,08 <sup>a</sup>	0,46±0,11 <sup>a</sup>	0,44±0,07 <sup>a</sup>	0,58±0,21 <sup>a</sup>	0,52±0,10 <sup>a</sup>	0,49±0,04 <sup>a</sup>	0,45±0,03 <sup>a</sup>
Ácido elágico	72,51±7,04 <sup>b</sup>	299,00±114,34 <sup>a</sup>	94,72±10,42 <sup>ab</sup>	86,62±16,66 <sup>ab</sup>	93,20±7,12 <sup>ab</sup>	113,43±25,73 <sup>ab</sup>	161,42 ±50,91 <sup>ab</sup>	124,89±12,08 <sup>ab</sup>	261,73±17,17 <sup>a</sup>
Ácido sinápico	NQ	ND	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Taxifolin	0,32±0,05 <sup>ab</sup>	0,20±0,03 <sup>b</sup>	0,41±0,04 <sup>ab</sup>	0,27±0,04 <sup>ab</sup>	0,22±0,03 <sup>b</sup>	0,38±0,02 <sup>ab</sup>	0,71±0,10 <sup>a</sup>	0,40±0,02 <sup>ab</sup>	0,50±0,01 <sup>ab</sup>
Quercetina 3-glicosídeo	0,14±0,02 <sup>ab</sup>	0,19±0,02 <sup>ab</sup>	0,31±0,05 <sup>a</sup>	0,17±0,03 <sup>ab</sup>	0,11±0,02 <sup>b</sup>	0,12±0,02 <sup>ab</sup>	0,26±0,03 <sup>ab</sup>	0,21±0,01 <sup>ab</sup>	0,35±0,0004 <sup>a</sup>
Miricetina	0,08±0,02 <sup>b</sup>	0,12±0,02 <sup>abc</sup>	0,21±0,03 <sup>abc</sup>	0,17±0,02 <sup>abc</sup>	0,09±0,01 <sup>b</sup>	0,19±0,01 <sup>abc</sup>	0,32±0,05 <sup>a</sup>	0,20±0,003 <sup>abc</sup>	0,13±0,02 <sup>abc</sup>
Luteolina	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Quercetina	0,03±0,00 <sup>b</sup>	0,04±0,01 <sup>ab</sup>	0,09±0,02 <sup>ab</sup>	0,04±0,004 <sup>ab</sup>	NQ	0,05±0,01 <sup>ab</sup>	0,14±0,03 <sup>a</sup>	NQ	0,08±0,02 <sup>ab</sup>
Naringenina	0,07±0,01 <sup>ab</sup>	0,06±0,01 <sup>ab</sup>	0,10±0,01 <sup>ab</sup>	0,08±0,01 <sup>ab</sup>	0,06±0,004 <sup>b</sup>	0,12±0,02 <sup>ab</sup>	0,28±0,06 <sup>a</sup>	0,09±0,01 <sup>ab</sup>	0,12±0,01 <sup>b</sup>
Epicatequina	ND	0,15±0,01 <sup>b</sup>	ND	0,28±0,06 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0,30±0,01 <sup>a</sup>	ND
Hesperidina	ND	ND	ND	ND	ND	NQ	ND	ND	ND
$\Sigma$ SOMATÓRIO	151,23±14,26 <sup>a</sup>	354,65±111,99 <sup>a</sup>	185,81±13,91 <sup>a</sup>	137,26±20,41 <sup>a</sup>	159,47±13,76 <sup>a</sup>	215,40±31,86 <sup>a</sup>	339,39±93,76 <sup>a</sup>	213,60±14,49 <sup>a</sup>	363,35±28,69 <sup>a</sup>

	Barton	Chickasaw	Imperial	Importada	Jackson	Melhorada	Mohawk	Pawnee	Shawnee
<b>Nozes com hidrólise</b>									
Ácido gálico	124,44±19,87 <sup>cd</sup>	179,47±25,24 <sup>bcd</sup>	211,43±46,36 <sup>bcd</sup>	121,84±26,44 <sup>d</sup>	224,73±44,22 <sup>bc</sup>	392,34±38,52 <sup>a</sup>	243,44 ±33,93 <sup>b</sup>	193,56±37,66 <sup>bcd</sup>	243,25±36,24 <sup>b</sup>
Ácido protocatecuico	5,10±0,78 <sup>ab</sup>	5,28±1,15 <sup>ab</sup>	7,41±0,90 <sup>ab</sup>	5,02±0,71 <sup>b</sup>	7,64±0,71 <sup>ab</sup>	6,54±0,59 <sup>ab</sup>	13,76±0,46 <sup>a</sup>	9,50±0,46 <sup>ab</sup>	8,60±0,33 <sup>ab</sup>
Ácido 4-hidroxibenzóico	31,89±3,10 <sup>ab</sup>	21,87±1,98 <sup>b</sup>	52,34±3,52 <sup>ab</sup>	35,38±1,95 <sup>ab</sup>	36,00±2,69 <sup>ab</sup>	27,08±2,30 <sup>ab</sup>	56,88±1,90 <sup>ab</sup>	65,25±0,25 <sup>a</sup>	32,97±0,48 <sup>ab</sup>
Ácido cafeico	0,005 ±0,003 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>a</sup>	NQ	0,006±0,001 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>a</sup>	0,010±0,001 <sup>a</sup>	0,012±0,001 <sup>a</sup>	0,010±0,002 <sup>a</sup>	0,007±0,001 <sup>a</sup>
Ácido vanílico	4,55±0,11 <sup>ab</sup>	5,11±0,71 <sup>ab</sup>	7,25±1,52 <sup>ab</sup>	8,18±0,91 <sup>ab</sup>	6,48±0,45 <sup>ab</sup>	8,46±0,73 <sup>ab</sup>	14,29±0,76 <sup>a</sup>	4,35±0,76 <sup>ab</sup>	2,85±0,30 <sup>b</sup>
Ácido síringico	0,96±0,07 <sup>cd</sup>	0,90±0,11 <sup>d</sup>	2,23±0,15 <sup>ab</sup>	1,99±0,22 <sup>b</sup>	1,35±0,22 <sup>c</sup>	1,83±0,15 <sup>b</sup>	2,54±0,16 <sup>a</sup>	2,08±0,01 <sup>b</sup>	0,14±0,005 <sup>e</sup>
Ácido p-cumárico	0,005±0,001 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>a</sup>	NQ	0,006±0,001 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>a</sup>	0,008±0,002 <sup>a</sup>	NQ	0,010±0,001 <sup>a</sup>	0,007±0,0001 <sup>a</sup>
Ácido ferúlico	NQ	NQ	ND	0,004±0,001 <sup>a</sup>	0,006±0,002 <sup>a</sup>	0,006±0,001 <sup>a</sup>	NQ	ND	0,004±0,0004 <sup>a</sup>
Taxifolin	0,010±0,001 <sup>c</sup>	0,018±0,003 <sup>b</sup>	0,019±0,002 <sup>b</sup>	0,018±0,002 <sup>bc</sup>	0,014±0,001 <sup>bc</sup>	0,028±0,002 <sup>a</sup>	0,028±0,004 <sup>a</sup>	0,033±0,01 <sup>a</sup>	0,016±0,001 <sup>bc</sup>
Miricetina	0,004±0,0002 <sup>b</sup>	0,006±0,001 <sup>ab</sup>	0,008±0,001 <sup>ab</sup>	0,007±0,001 <sup>ab</sup>	0,005±0,004 <sup>ab</sup>	0,008±0,0004 <sup>ab</sup>	0,011±0,001 <sup>a</sup>	0,008±0,001 <sup>ab</sup>	0,006±0,0003 <sup>ab</sup>
Luteolina	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Quercetina	0,013±0,001 <sup>e</sup>	0,034±0,005 <sup>a</sup>	0,036±0,003 <sup>a</sup>	0,017±0,001 <sup>cde</sup>	0,016±0,001 <sup>de</sup>	0,021±0,001 <sup>bcd</sup>	0,027±0,001 <sup>b</sup>	0,024±0,004 <sup>b</sup>	0,024±0,001 <sup>bc</sup>
Ácido trans-cinâmico	0,007±0,0004 <sup>ab</sup>	0,006±0,0002 <sup>b</sup>	0,008±0,001 <sup>ab</sup>	0,007±0,0001 <sup>ab</sup>	0,005±0,005 <sup>b</sup>	0,011±0,001 <sup>ab</sup>	0,010±0,004 <sup>ab</sup>	0,020±0,002 <sup>a</sup>	0,010±0,001
Naringenina	0,003±0,0004 <sup>b</sup>	0,006±0,001 <sup>ab</sup>	0,005±0,001 <sup>ab</sup>	0,007±0,001 <sup>ab</sup>	0,004±0,001 <sup>ab</sup>	0,008±0,001 <sup>ab</sup>	0,011±0,002 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>ab</sup>	0,004±0,001 <sup>ab</sup>
Apigenina	ND	NQ	ND	0,006±0,001 <sup>a</sup>	0,004±0,0004 <sup>b</sup>	0,006±0,001 <sup>a</sup>	ND	ND	ND
Σ SOMATÓRIO	166,99±22,50 <sup>e</sup>	212,71±28,51 <sup>cde</sup>	280,74±48,93 <sup>bc</sup>	172,49±28,44 <sup>de</sup>	276,26±47,96 <sup>bcd</sup>	436,36±38,77 <sup>a</sup>	331,00±32,70 <sup>ab</sup>	274,85±38,63 <sup>bcd</sup>	287,89±36,28 <sup>bc</sup>

629  
630

NQ: não quantificado. ND: não detectado. \*As letras diferentes na mesma linha indicam que houve diferença significativa entre as amostras à nível de significância de 95%.

631 Tabela 4. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos presentes nas cascas de diferentes cultivares por LC-DAD-MS/MS  
632 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

	Barton	Chickasaw	Imperial	Importada	Jackson	Melhorada	Mohawk	Pawnee	Shawnee
<b>Cascas sem hidrólise</b>									
Ácido gálico	16,83±0,39 <sup>a</sup>	25,87±2,91 <sup>a</sup>	5,05±0,12 <sup>ab</sup>	6,49±0,38 <sup>ab</sup>	4,95±0,23 <sup>ab</sup>	3,39±0,20 <sup>b</sup>	9,21±0,71 <sup>ab</sup>	8,50±0,62 <sup>ab</sup>	6,09±0,31 <sup>ab</sup>
Ácido protocatecuico	1,31±0,06 <sup>ab</sup>	1,78±0,27 <sup>a</sup>	0,42±0,03 <sup>b</sup>	1,15±0,21 <sup>ab</sup>	0,57±0,02 <sup>ab</sup>	0,54±0,01 <sup>ab</sup>	0,80±0,03 <sup>ab</sup>	1,65±0,21 <sup>ab</sup>	1,69±0,25 <sup>ab</sup>
Ácido 4-hidroxibenzóico	0,56±0,01 <sup>ab</sup>	0,74±0,05 <sup>ab</sup>	0,55±0,02 <sup>ab</sup>	0,34±0,04 <sup>b</sup>	0,57±0,01 <sup>ab</sup>	0,73±0,02 <sup>ab</sup>	0,43±0,001 <sup>b</sup>	0,89±0,07 <sup>a</sup>	0,73±0,04 <sup>ab</sup>
Epigallocatequina	0,95±0,03 <sup>ab</sup>	0,63±0,04 <sup>ab</sup>	0,21±0,02 <sup>ab</sup>	0,53±0,08 <sup>b</sup>	0,44±0,03 <sup>ab</sup>	0,28±0,03 <sup>ab</sup>	0,18±0,01 <sup>b</sup>	1,07±0,06 <sup>a</sup>	0,69±0,04 <sup>ab</sup>
Ácido clorogênico	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Catequina	20,69±0,76 <sup>a</sup>	3,93±0,39 <sup>ab</sup>	1,86±0,13 <sup>b</sup>	3,87±0,43 <sup>ab</sup>	2,30±0,12 <sup>ab</sup>	3,40±0,28 <sup>ab</sup>	1,91±0,23 <sup>b</sup>	17,70±1,75 <sup>ab</sup>	14,19±0,36 <sup>ab</sup>
Ácido cafeico	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Ácido vanílico	0,58±0,03 <sup>ab</sup>	0,29±0,03 <sup>ab</sup>	0,32±0,02 <sup>ab</sup>	NQ	0,28±0,03 <sup>ab</sup>	0,30±0,01 <sup>ab</sup>	0,25±0,02 <sup>b</sup>	0,54±0,05 <sup>ab</sup>	0,66±0,06 <sup>a</sup>
Ácido siríngico	0,24±0,01 <sup>a</sup>	0,15±0,02 <sup>a</sup>	0,09±0,01 <sup>a</sup>	NQ	0,09±0,001 <sup>a</sup>	NQ	0,07±0,02 <sup>a</sup>	NQ	0,23±0,01 <sup>a</sup>
Ácido p-cumárico	0,43±0,01 <sup>a</sup>	NQ	0,21±0,01 <sup>ab</sup>	0,28±0,01 <sup>ab</sup>	0,17±0,00 <sup>ab</sup>	0,18±0,04 <sup>ab</sup>	0,14±0,001 <sup>b</sup>	0,28±0,02 <sup>ab</sup>	0,39±0,03 <sup>a</sup>
Ácido ferúlico	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	NQ	NQ
Ácido elágico	15,25±1,26 <sup>ab</sup>	73,54±11,14 <sup>a</sup>	24,71±0,88 <sup>ab</sup>	10,80±3,31 <sup>ab</sup>	31,29±1,49 <sup>ab</sup>	3,24±0,41 <sup>b</sup>	33,13±1,67 <sup>ab</sup>	55,39±5,25 <sup>a</sup>	12,14±0,52 <sup>ab</sup>
Taxifolin	0,38±0,01 <sup>a</sup>	0,14±0,02 <sup>ab</sup>	0,11±0,01 <sup>b</sup>	0,22±0,02 <sup>ab</sup>	0,13±0,01 <sup>ab</sup>	NQ	0,17±0,01 <sup>ab</sup>	0,30±0,03 <sup>ab</sup>	0,27±0,01 <sup>ab</sup>
Quercetina 3-glicosídeo	0,17±0,001 <sup>a</sup>	NQ	NQ	0,20±0,02 <sup>a</sup>	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Miricetina	0,69±0,03 <sup>ab</sup>	0,42±0,04 <sup>ab</sup>	0,19±0,02 <sup>b</sup>	0,65±0,12 <sup>ab</sup>	0,42±0,05 <sup>ab</sup>	0,39±0,10 <sup>ab</sup>	0,27±0,02 <sup>b</sup>	0,65±0,14 <sup>ab</sup>	0,85±0,04 <sup>a</sup>
Luteolina	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Quercetina	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	0,05±0,01 <sup>b</sup>	0,12±0,02 <sup>a</sup>	NQ
Naringenina	4,03±0,32 <sup>a</sup>	0,13±0,01 <sup>ab</sup>	0,14±0,02 <sup>ab</sup>	0,23±0,03 <sup>ab</sup>	NQ	0,14±0,01 <sup>ab</sup>	0,08±0,02 <sup>b</sup>	0,44±0,07 <sup>ab</sup>	0,45±0,10 <sup>ab</sup>
Apigenina	ND	ND	ND	ND	0,07±0,01 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND
Hesperidina	ND	0,24±0,02 <sup>a</sup>	ND	ND	NQ	ND	NQ	ND	ND
$\Sigma$ SOMATÓRIO	62,21±2,06 <sup>abc</sup>	107,85±12,38 <sup>a</sup>	33,86±1,25 <sup>abc</sup>	24,75±3,99 <sup>bc</sup>	41,29±1,71 <sup>abc</sup>	12,60±1,00 <sup>c</sup>	37,49±1,99 <sup>abc</sup>	87,53±7,38 <sup>ab</sup>	38,38±0,71 <sup>abc</sup>

	Barton	Chickasaw	Imperial	Importada	Jackson	Melhorada	Mohawk	Pawnee	Shawnee
<b>Cascas com hidrólise</b>									
Ácido gálico	337,62±46,7 <sub>3<sup>a</sup></sub>	254,37±20,66 <sup>a</sup> <sub>b</sub>	143,37±10,61 <sub>ab</sub>	243,20±14,44 <sup>ab</sup>	103,31±5,87 <sup>b</sup>	156,06±28,42 <sup>ab</sup>	120,79±15,48 <sup>ab</sup>	231,93±16,96 <sup>a</sup> <sub>b</sub>	256,13±66,41 <sup>a</sup> <sub>b</sub>
Ácido protocatecúico	23,49±3,22 <sup>a</sup>	18,03±1,40 <sup>a</sup>	11,70±1,58 <sup>a</sup>	23,37±1,48 <sup>a</sup>	8,94±1,46 <sup>a</sup>	12,19±1,63 <sup>a</sup>	10,04±1,14 <sup>a</sup>	24,27±1,58 <sup>a</sup>	23,59±2,02 <sup>a</sup>
Ácido 4-hidroxibenzóico	5,38±0,74 <sup>ab</sup>	4,99±0,42 <sup>ab</sup>	3,79±0,23 <sup>ab</sup>	6,19±1,65 <sup>ab</sup>	2,92±0,36 <sup>b</sup>	5,94±0,17 <sup>ab</sup>	3,55±0,10 <sup>ab</sup>	5,35±0,47 <sup>ab</sup>	8,29±1,41 <sup>a</sup>
Ácido cafeico	ND	ND	ND	ND	ND	NQ	ND	ND	ND
Ácido vanílico	8,61±1,33 <sup>ab</sup>	5,89±0,23 <sup>bcd</sup>	9,51±0,91 <sup>a</sup>	6,03±1,72 <sup>bcd</sup>	3,36±0,78 <sup>d</sup>	4,39±0,44 <sup>cd</sup>	4,15±0,49 <sup>cd</sup>	6,75±0,86 <sup>abc</sup>	5,83±1,58 <sup>bcd</sup>
Ácido siríngico	4,79±0,79 <sup>ab</sup>	5,84±0,23 <sup>ab</sup>	4,59±0,56 <sup>ab</sup>	3,78±1,07 <sup>ab</sup>	3,89±0,37 <sup>ab</sup>	4,14±0,54 <sup>ab</sup>	2,70±0,20 <sup>b</sup>	3,58±0,46 <sup>ab</sup>	9,47±0,84 <sup>a</sup>
Ácido p-cumárico	0,025±0,002 <sup>a</sup> <sub>b</sub>	0,028±0,01 <sup>ab</sup>	0,024±0,01 <sup>ab</sup>	0,031±0,003 <sup>ab</sup>	0,018±0,002 <sup>ab</sup>	0,038±0,001 <sup>a</sup>	0,01±0,0005 <sup>b</sup>	0,024±0,001 <sup>ab</sup>	0,030±0,003 <sup>ab</sup>
Ácido elágico	249,65±25,0 <sub>4<sup>a</sup></sub>	209,29±7,88 <sup>ab</sup>	125,18±7,79 <sup>ab</sup>	205,1±27,02 <sup>ab</sup>	97,13±5,96 <sup>ab</sup>	21,26±5,56 <sup>b</sup>	115,74±4,79 <sup>ab</sup>	28,33±4,87 <sup>ab</sup>	249,39±13,98 <sup>a</sup>
Taxifolin	0,26±0,04 <sup>ab</sup>	0,21±0,01 <sup>ab</sup>	0,14±0,01 <sup>ab</sup>	0,37±0,07 <sup>a</sup>	0,16±0,03 <sup>ab</sup>	0,14±0,01 <sup>ab</sup>	0,10±0,01 <sup>b</sup>	0,25±0,03 <sup>ab</sup>	0,29±0,04 <sup>ab</sup>
Quercetina 3-glicosídeo	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Miricetina	2,29±0,33 <sup>a</sup>	1,70±0,05 <sup>a</sup>	2,85±0,25 <sup>a</sup>	5,75±0,63 <sup>a</sup>	3,06±0,23 <sup>a</sup>	5,57±0,23 <sup>a</sup>	1,61±0,06 <sup>a</sup>	6,33±1,14 <sup>a</sup>	5,96±0,56 <sup>a</sup>
Luteolina	0,014±0,004 <sup>a</sup>	0,009±0,0004 <sup>a</sup>	0,007±0,001 <sup>a</sup>	0,009±0,002 <sup>a</sup>	0,008±0,001 <sup>a</sup>	0,010±0,001 <sup>a</sup>	0,004±0,001 <sup>a</sup>	NQ	0,010±0,001 <sup>a</sup>
Quercetina	0,36±0,05 <sup>a</sup>	0,29±0,03 <sup>ab</sup>	0,18±0,03 <sup>ab</sup>	0,73±0,10 <sup>a</sup>	0,19±0,02 <sup>ab</sup>	0,19±0,02 <sup>ab</sup>	0,11±0,01 <sup>b</sup>	0,25±0,01 <sup>ab</sup>	0,25±0,01 <sup>ab</sup>
Ácido <i>trans</i> -cinâmico	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Naringenina	0,34±0,01 <sup>ab</sup>	0,21±0,01 <sup>ab</sup>	0,70±0,05 <sup>a</sup>	0,38±0,04 <sup>ab</sup>	0,18±0,00 <sup>b</sup>	0,67±0,11 <sup>a</sup>	0,51±0,01 <sup>ab</sup>	0,30±0,01 <sup>ab</sup>	0,30±0,02 <sup>ab</sup>
Apigenina	1,18±0,29 <sup>ab</sup>	0,29±0,03 <sup>b</sup>	1,20±0,07 <sup>ab</sup>	0,73±0,18 <sup>ab</sup>	0,99±0,20 <sup>ab</sup>	0,63±0,15 <sup>ab</sup>	0,50±0,05 <sup>ab</sup>	0,33±0,06 <sup>ab</sup>	1,91±0,72 <sup>a</sup>
Kaempferol	0,010±0,002 <sup>a</sup>	NQ	0,008±0,001 <sup>a</sup>	ND	0,015±0,005 <sup>a</sup>	0,013±0,003 <sup>a</sup>	0,005±0,001 <sup>a</sup>	0,021±0,003 <sup>a</sup>	0,023±0,001 <sup>a</sup>
$\Sigma$ SOMATÓRIO	634,02±72,8 <sub>2<sup>a</sup></sub>	501,14±25,19 <sup>a</sup> <sub>bc</sub>	303,24±5,24 <sup>ab</sup> <sub>c</sub>	4958,73±43,13 <sup>a</sup> <sub>bc</sub>	224,17±14,21 <sub>bc</sub>	211,24±35,77 <sup>c</sup>	259,82±13,62 <sup>a</sup> <sub>bc</sub>	307,72±22,46 <sup>a</sup> <sub>bc</sub>	561,47±58,79 <sup>a</sup> <sub>bc</sub>

633  
634

NQ: não quantificado. ND: não detectado. \*As letras diferentes na mesma linha indicam que houve diferença significativa entre as amostras à nível de significância de 95%.

#### 635 **4 Conclusão**

636 Por meio deste trabalho, pode-se concluir que ao analisar as nove cultivares de  
637 noz-pecã, quanto ao teor de lipídios totais, perfil de ácidos graxos, compostos  
638 fenólicos totais e caracterização destes compostos por LC-DAD-MS/MS, assim como,  
639 a atividade antioxidante, cada cultivar possui suas particularidades. As cultivares que  
640 apresentaram maiores teores de lipídios totais (Importada, Jackson e Shawnee)  
641 podem ser mais apropriadas para fabricação de óleo na indústria. Já o perfil de ácidos  
642 graxos, foi bem variável entre as cultivares, e em sua composição prevalece os ácidos  
643 graxos insaturados, considerados grandes aliados da saúde, pois tendem a aumentar  
644 o índice de HDL no organismo e evitar doenças cardiovasculares. Quanto à  
645 composição fenólica total das nozes e conseqüentemente sua atividade antioxidante,  
646 houve variação entre as cultivares, sendo que a cultivar com maior concentração de  
647 compostos fenólicos totais foi a Mohawk e a que apresentou maior atividade  
648 antioxidante foi a Pawnee. E nas cascas analisadas, a cultivar Pawnee apresentou a  
649 maior composição fenólica total e a cultivar Shawnee a maior atividade antioxidante.  
650 Em relação a identificação e quantificação dos compostos fenólicos por LC-DAD-  
651 MS/MS, foi possível identificar uma grande variedade dos mesmos, como ácido gálico,  
652 ácido elágico, catequina, ácido protocatecuico, ácido 4-hidroxibenzóico, ácido vanílico  
653 e ácido siríngico, quercetina, mirecetina, apigenina, entre outros, nas nozes e cascas.  
654 Além do mais, a aplicação do processo de hidrólise ácida permitiu a liberação de  
655 compostos que estavam fortemente ligados a parede celular da matriz vegetal, como  
656 é o caso os taninos hidrolisáveis. A partir deste estudo, cabe ressaltar a importância  
657 do consumo de noz-pecã como rica fonte de compostos fenólicos e antioxidantes,  
658 proporcionando inúmeros benefícios à saúde do indivíduo, e ainda, a agregação de  
659 valor das cascas como potenciais antioxidantes na indústria alimentícia.

660

#### 661 **5 Agradecimentos**

662 Gostaríamos de agradecer à CAPES 001 pelo apoio financeiro, ao Programa  
663 de Bolsas de Iniciação Científica FIPE SÊNIOR (Edital 003/2020 – PRPGP/UFSM)  
664 pela bolsa concedida à Eveline Welter dos Santos e à Shimadzu do Brasil Comércio  
665 LTDA. pelo suporte técnico oferecido.

666

667 **6 Referências**

668

669 Abu-Reidah, I. M.; Arráez-Román, D.; Al-Nuri, M.; Warad, I.; Segura-Carretero, A.  
670 (2018). Untargeted metabolite profiling and phytochemical analysis of  
671 *Micromeria fruticosa* L. (*Lamiaceae*) leaves. *Food Chemistry*, 279, 128-143.  
672 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.144>

673 ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.  
674 Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*, v. 152, p. 46–55, jun. 2014.  
675 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.093>

676 AOAC, Official Methods Of analysis (2005). International. Gaithersburg, Maryland,  
677 USA, AOAC International, 18th ed.

678 Araújo, J. M.A. (2015). *Química de alimentos: Teoria e Prática* (6 ed.) Viçosa, MG: Ed.  
679 UFV, (cap. 6).

680 Atanasov, A. G.; Sabharanjak, S. M.; Zengin, G.; Mollica, A.; Szostak, A.; Simirgiotis,  
681 M.; Mocan, A. (2018). Pecan nuts: a review of reported bioactivities and health  
682 effects. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 246–257.  
683 <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.019>

684 Beuchat, L. R.; Pegg, R. B. (2013). Improving the Safety and Quality of Pecans. In:  
685 HARRIS, L. J. *Improving the Safety and Quality of Nuts*. University of Georgia,  
686 USA, (cap. 13).

687 Bligh, E. C.; Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipid. Extraction and Purification.  
688 *Canadian Journal Biochemistry and Physiology*, 37, 911-917.  
689 <https://doi.org/10.1139/o59-099>

690 Boscardin, J.; Costa, E. C. (2018). A noqueira-pecã no Brasil: uma revisão  
691 entomológica. *Ciência Florestal (Santa Maria)*, 28 (1), 456-468.  
692 <http://dx.doi.org/10.5902/1980509831629>

693 Bouali, I.; Trabelsi, H.; Abdallah, I. B.; Albouchi, A.; Martine, L., Grégoire S.; Bouzaïen,  
694 G.; Gandour, M.; Boukhchina, S.; Berdeaux, O. (2013). Changes in Fatty acid,  
695 Tocopherol and Xanthophyll Contents During the Development of Tunisian-  
696 Grown Pecan Nuts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, (12),  
697 1869-1876. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2340-y>

698 Dávalos, A.; Gómez-Cordovés, C.; Bartolomé, B. (2004). Extending applicability of the  
699 oxygen radical absorbance capacity (ORAC fluorescein) assay. *Journal of*  
700 *agricultural and Food Chemistry*, 52, 48–54. <https://doi.org/10.1021/jf0305231>

701 De La Rosa, L. A.; Alvarez-Parilla, E.; Shahidi, F. (2011). Phenolic compounds and  
702 antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (*Carya illinoensis*).  
703 *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 59 (1), 152–162.  
704 <https://doi.org/10.1021/jf1034306>

- 705 De la Rosa, L. A.; Vazquez-Flores, A. A.; Alvarez-Parrilla, E.; Rodrigo-García, J.;  
706 Medina-Campos, O. N.; Ávila-Nava, A.; Pedraza-Chaverri, J. (2014). Content of  
707 major classes of polyphenolic compounds, antioxidant, antiproliferative, and cell  
708 protective activity of pecan crude extracts and their fractions. *Journal of*  
709 *Functional Foods*, 7, 219-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2014.02.008>
- 710 De Oliveira, D. M.; Bastos, D. H. M. (2011). Biodisponibilidade de ácidos fenólicos.  
711 *Química Nova*, 34 (6), 1051-1056.
- 712 Fronza, D.; Hamann, J. J.; Both, V.; Anese, R. de O.; Meyer, E. A. (2018). Pecan  
713 cultivation: general aspects. *Ciência Rural (Santa Maria)*, 48 (2), 1-9.  
714 <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20170179>
- 715 García-Villalba, R.; Espín, J. C.; Aaby, K.; Alasalvar, C.; Heinonen, M.; Jacobs, G.;  
716 Voorspoels, S.; Koivumaki, T.; Kroon, P. A.; Pelvan, E.; Saha, S.; Tomás-  
717 Barberán. (2015). Validated method for the characterization and quantification  
718 of extractable and non extractable ellagitannins after acid hydrolysis in  
719 pomegranate fruits, juices, and extracts. *Journal of agricultural and Food*  
720 *Chemistry*, 63 (29), 6555-6566. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b02062>
- 721 Gardea, A. A.; Martínez-Téllez, M. A. (2011). Pecan (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K.  
722 Koch.). In: Yahia, E. M. *Postharvest biology and technology of tropical and*  
723 *subtropical fruits, (vol. 4)*. Mangosteen to white sapote. Mexico (cap. 8).
- 724 Haddad, E. H. (2011). Health Effects of Pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K.  
725 Koch] Nut-rich Diet. In: *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*.  
726 Department of Nutrition, School of Public Health, Loma Linda University, Loma  
727 Linda, California, USA, (cap. 105).
- 728 Hartman, L.; Lago, R. C. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from  
729 lipids. *Laboratory Practice*, 22 (6), 475-477.
- 730 Hilbig, J.; Alves, V. R.; Müller, C. M. O.; Mücke, G. A.; Vitalib, L.; Pedrosad, R. C.;  
731 Block, J. M. (2018). Ultrasonic-assisted extraction combined with sample  
732 preparation and analysis using LC-ESI-MS/MS allowed the identification of 24  
733 new phenolic compounds in pecan nut shell [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C.  
734 Koch] extracts. *Food Research International*, 106, 549-557.  
735 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.010>
- 736 INMETRO. (2016). Guidance in validation of analytical methods (in Portuguese).  
737 Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 31.  
738 [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE8_05.pdf)  
739 [CGCRE8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE8_05.pdf)
- 740 Juhaimi, F. A.; Özcan, M. M.; Uslu, N.; Dogu, S. (2017). Pecan walnut (*Carya*  
741 *illinoensis* (Wangenh.) K. Koch) oil quality and phenolic compounds as  
742 affected by microwave and conventional roasting. *Journal Food Science and*  
743 *Technology*, 54 (13), 4436-4441. DOI: 10.1007 / s13197-017-2921-0



- 744 Kureck, I., Policarpi, P. de B., Toaldo, I. M.; Maciel, M. V de O. B.; Bordignon-Luiz,  
745 M.T.; Barreto, P. L. M.; Block, J. M. (2018). Chemical Characterization and  
746 Release of Polyphenols from Pecan Nut Shell [*Carya illinoensis* (Wangenh)  
747 *K. Koch*] in Zein Microparticles for Bioactive applications *Plant Foods for Human*  
748 *Nutrition*, 73 (2), 137–145. <https://doi.org/10.1007/s11130-018-0667-0>
- 749 Magnuson, S. M.; Kelly, B.; Koppel, K.; Reid, W. (2016). A comparison of flavor  
750 differences between pecan cultivars in raw and roasted forms. *Journal of Food*  
751 *Science*, 81 (5), 1243-1253. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13289>
- 752 Manach, C.; Morand, C.; Demignw, C.; Tesier, O.; Regerat, F.; Remesy, C. (1997).  
753 Bioavailability of rutin and quercetin in rats. Federation of European Biochemical  
754 Societies, 409, p. 12-16. DOI: 10.1016 / s0014-5793 (97) 00467-5
- 755 MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de garantia da  
756 qualidade analítica, 2011. [https://www.gov.br/agricultura/pt-](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-garantia-analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf/)  
757 [br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-garantia-](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-garantia-analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf/)  
758 [analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf/](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-garantia-analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf/)
- 759 Martin, C. A., Almeida, V. V. de, Ruiz, M. R., Visentainer, J. E. L., Matshushita, M.,  
760 Souza, N. E. de, & Visentainer, J. V. (2006). Ácidos graxos poliinsaturados  
761 ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. *Revista de*  
762 *Nutrição*, 19(6), 761–770. doi:10.1590/s1415-52732006000600011
- 763 Martins, C. R.; de Marco, R.; Medeiros, J. C. F.; Porto, J.a.; Bilharva, M. G.; Herter, F.  
764 G. EMBRAPA. *Aspectos e Critérios Básicos para Implantação de Pomar de*  
765 *Nogueira-pecã*. Pelotas: Embrapa Clima Temperado. *Documento* 365.19 p.  
766 Maio/2019. ISSN 1516-8654.
- 767 Mattila, P., Kumpulainen, J. J. (2002). Determination of free and total phenolic acids in  
768 plant derived foods by HPLC and diode array detection. *Journal of agricultural*  
769 *and Food Chemistry*, 48, 3660–3667. <https://doi.org/10.1021/jf020028p>
- 770 Mertens-Talcott, S. U.; Percival, S. S. (2005). Ellagic acid and quercetin interact  
771 synergistically with resveratrol in the induction of apoptosis and cause transient  
772 cell cycle arrest in human leukemia cells. *Cancer Letters*, 218 (2), 141-151.  
773 <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2004.06.007>
- 774 Ou, B.; Hampsch-Woodill, M.; Prior, R. L. (2001). Development and validation of an  
775 improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the  
776 fluorescent probe. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 49, 4619-4626.  
777 <https://doi.org/10.1021/jf010586o>
- 778 Prado, A. C. P.; da Silva, H. S.; da Silveira, S. M.; Barreto, P. L. M., Vieira, C. R. W.;  
779 Maraschin, M.; Block, J. M. (2014). Effect of the extraction process on the  
780 phenolic compounds profile and the antioxidant and antimicrobial activity of  
781 extracts of pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh) *K. Koch*] shell. *Industrial*  
782 *Crops and Products*, 52, 552–561.  
783 <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.031>

- 784 Rajaram, S.; Burke, K.; Connell, B.; Myint, T.; Sabaté, J. (2001). A Monounsaturated  
785 Fatty acid Rich Pecan Enriched Diet Favorably alters the Serum Lipid Profile of  
786 Healthy Men and Women. *The Journal of Nutrition*, 131 (9), 2275-2279. DOI:  
787 10.1093 / jn / 131.9.2275
- 788 Reis Ribeiro, S.; Klein, B.; Machado Ribeiro, Q.; Duarte dos Santos, I.; Genro, A. L.  
789 G.; de Freitas Ferreira, D.; Wagner, R. (2020). Chemical composition and  
790 oxidative stability of eleven pecan cultivars produced in southern Brazil. *Food*  
791 *Research International*, 136, 109596.  
792 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109596>
- 793 Ribeiro, P. C. E.; Policarpi, de B. P.; Bo, A. dal.; Barbetta, P. A.; Block, J. M. (2017).  
794 Impact of pecan nut shell aqueous extract on the oxidative properties of  
795 margarines during storage. *Journal of the Science of Food and agriculture*, 97  
796 (9), 3005–3012. DOI: 10.1002 / jsfa.8141
- 797 Robbins, K. S.; Ma, Y.; Wells, M. L.; Greenspan, P.; Pegg, R. B. (2014). Separation  
798 and Characterization of Phenolic Compounds from U.S. Pecans by Liquid  
799 Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Journal of agricultural and Food*  
800 *Chemistry*, 62 (19), 4332-4341. <https://doi.org/10.1021/jf500909h>
- 801 Ross, K.a.; Beta, T.; Arntfield, S. D. (2009). A comparative study on the phenolic acids  
802 identified and quantified in dry beans using HPLC as affected by different  
803 extraction and hydrolysis methods. *Food Chemistry*, 113 (1), 336-344.  
804 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.064>
- 805 Santos, Suzana da C.; MELLO, João C. P. de;. Taninos. 6. ed .In: Simões, C. M. O.;  
806 et al. (2007. Farmacognosia: da planta ao medicamento. Florianópolis: Editora  
807 da UFSC.
- 808 Singleton, V. L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventos, R. M. (1999). Analysis of total  
809 phenolsand other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-  
810 Ciocalteu reagent. *Methods in Enzimology*, 299, 152–178.  
811 [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- 812 Soong, Y.; Barlow, P. J. (2006). Quantification of gallic acid and ellagic acid from  
813 longan (*Dimocarpus longan Lour.*) seedand mango (*Mangifera indicia L.*)  
814 kerneland their effect on antioxidant activity. *Food Chemistry*, 97, 524–530.  
815 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.033>
- 816 Toro-Vazquez, J. F.; Charó-Alonso, M. A.; Pérez-Briceño, F. (1999). Fatty acid  
817 composition and its relationship with physicochemical properties of pecan  
818 (*Carya illinoensis*) oil. *Journal of the american Oil Chemists Society*, 76 (8),  
819 957–965. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0113-4>
- 820 USDA. United States Department ofagriculture. National Nutrient Database for  
821 Standard Reference. Washington, USA. apr. 2018. Disponível em:  
822 <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170182/nutrients>

- 823 Villarreal-Lozoya, J. E.; Lombardini, L.; Cisneros-Zevallos, L. (2007). Phytochemical  
824 constituents and antioxidant capacity of different pecan [*Carya illinoensis*  
825 (Wangenh.) *K. Koch*] cultivars. *Food Chemistry*, 102 (4),1241-1249.  
826 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.07.024>
- 827 Yu, J.; Vasanthan, T.; Temelli, F. (2001). Analysis of phenolic acids in barely by high-  
828 performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food*  
829 *Chemistry*, 49, 4352-4358. <https://doi.org/10.1021/jf0013407>
- 830 Wu, X.; Beecher, G. R.; Holden, J. M.; Haytowitz, D. B.; Gebhardt, S. E.; Prior, R. L.  
831 (2004). Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the  
832 United States. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 52, 4026–4037.  
833 <https://doi.org/10.1021/jf049696w>

## 7 Dados suplementares

Tabela Suplementar 1. Otimização dos eventos de reação múltipla (MRM).

Composto	Tr	[M-H] <sup>-</sup> m/z	Fragmentos m/z	Q1	CE	Q3
Ácido gálico	6,0	169.1	125.1	12	16	13
Ácido protocatecuico	8,5	153.2	109.0	11	15	12
Epigallocatequina	10,8	305.1	125.0	11	21	13
Ácido 4- hidroxibenzóico	10,9	137.2	93.1	10	15	12
Ácido clorogênico	11,5	353.1	191.0	11	17	21
Catequina	11,6	289.0	245.1	11	15	17
		289.0	109.0	12	26	12
		289.0	203.1	11	19	24
Ácido vanílico	12,7	167.1	152.0	12	16	16
		167.1	108.1	10	17	18
Ácido cafeico	12,9	179.2	135.0	10	16	14
		179.2	134.2	10	24	24
Ácido siríngico	13,6	197.2	182.0	10	14	19
		197.2	123.0	10	22	21
		197.2	167.0	11	16	30
Epicatequina	14,0	288.9	245.1	11	14	26
		288.9	125.0	11	19	13
Ácido p-cumárico	16,6	163.2	119.1	12	15	13
Ácido ferúlico	19,0	193.1	134.1	11	16	14
		193.1	178.0	10	13	19
Ácido sinápico	19,3	223.1	208.0	12	13	22
		223.1	208.0	12	13	22
Ácido elágico	19,7	301.1	145.1	11	38	14
		301.1	284.1	12	29	28
		301.1	229.0	12	29	24

Composto	Tr	[M-H] <sup>-</sup> m/z	Fragmentos m/z	Q1	CE	Q3
<b>Rutina</b>	19,8	608.9	300.0	24	39	30
		608.9	301.0	24	33	30
<b>Taxifolin</b>	20,1	303.1	285.0	12	11	30
		303.1	125.0	11	22	13
<b>Quercetina 3-glicosídeo</b>	20,6	463.0	300.0	11	28	21
		463.0	300.9	11	23	21
		463.0	271.0	12	45	28
<b>Verbascosídeo</b>	21,2	623.1	161.0	24	36	17
		623.1	133.1	20	55	14
<b>Narirutina</b>	22,3	579.0	271.0	22	25	29
		579.0	151.0	22	44	16
		579.0	119.1	22	50	13
<b>Kaempferol 3-glicosídeo</b>	23,1	447.0	283.9	11	28	30
		447.0	254.9	11	40	27
		447.0	227.0	12	49	24
<b>Hesperidina</b>	23,7	609.0	301.0	24	25	21
<b>Miricetina</b>	24,0	317.1	151.0	11	25	28
		317.1	179.0	11	19	19
		317.0	137.1	11	27	25
<b>Resveratrol</b>	24,8	227.0	143.0	12	25	15
		227.0	185.0	12	19	20
		227.0	183.0	12	18	19
<b>Luteolina</b>	26,6	285.0	151.0	12	26	27
<b>Quercetina</b>	26,8	300.9	151.0	12	22	16
		300.9	179.0	12	18	19
<b>Ácido trans-cinâmico</b>	27,5	147.2	10.1	11	13	11
<b>Naringina</b>	30,2	579.4	271.1	22	18	21

<b>Composto</b>	<b>Tr</b>	<b>[M-H]<sup>-</sup> m/z</b>	<b>Fragmentos m/z</b>	<b>Q1</b>	<b>CE</b>	<b>Q3</b>
<b>Naringenina</b>	30,3	271.0	151.0	11	17	16
		271.0	119.1	11	25	13
		271.0	107.0	11	24	12
<b>Apigenina</b>	30,5	269.0	117.1	11	35	20
		269.0	151.0	11	25	28
<b>Kaempferol</b>	31,9	284.8	93.1	10	36	10

\*Tr (min): tempo de retenção dos compostos. Q1: primeiro quadrupolo. CE (eV): energia de colisão. Q3: terceiro quadrupolo.

## REFERÊNCIAS

- ANDERSON, K J.; TEUBER, S. S.; GOBEILLE, A.; CREMIN, P.; WATERHOUSE, A. L.; STEINBERG, F. M. Walnut Polyphenolics Inhibit In Vitro Human Plasma and LDL Oxidation. **Biochemical and Molecular action of Nutrients**, v. 131, n. 11., p. 2837-2842, 2001.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, São Paulo, p. 1-9, 2007.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: Teoria e Prática**. 6 ed. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. cap. 6. 668 p.
- BAKER, J. B., BROADFOOT, W. M. A. **Practical field method of site evaluation for commercially important southern hardwoods**. U.S. Department of agriculture/ Forest Service General Technical Report SO-26, 51 p. Southern Forest Experiment. Station, New Orleans, La.
- BEUCHAT, L. R.; PEGG, R. B. Improving the Safety and Quality of Pecans. In: HARRIS, L. J. **Improving the Safety and Quality of Nuts**. University of Georgia, USA, 2013. cap. 13. p. 297-329.
- BOSCARDIN, J.; COSTA, E. C. A noqueira-pecã no Brasil: uma revisão entomológica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 1, p. 456-468, jan/mar 2018.
- BOUALI, I.; TSAFOUROS, A.; NTANOS, E.; ALBOUCHI, A.; BOUKHCHINA, S.; ROUSSOS, P. Inter-cultivar and temporal variation of phenolic compounds, antioxidant activity and carbohydrate composition of pecan (*Carya illinoensis*) kernels grown in Tunisia. *Horticulture, Environment and Biotechnology*, v. 61, p. 183-196, 2019.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.
- CASALES, F. G.; WATT, E. V.; COETZER, G. M. Propagation of Pecan (*Carya illinoensis*): a review. **African Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 18, p. 586-605, May. 2018.
- CASAUBON, E. A. Guía de la plantación de pecan. In: LAVADO, R. S.; FRUSSO, E. A. **Producción de pécan em Argentina**. Buenos Aires, 2007. Capítulo VII. 16 p.
- COCKERHAM, S.; GORMAN, W.; MANESS, N.; LILLYWHITE, J. **Feasibility assessment of Investing in a Pecan Oil and Flour Processing Facility Using New Extraction Technology**. Research Report 778. NM New Mexico State University. Agricultural Experiment Station. College of agricultural, Consumer and Environmental Sciences. 20 p. 2012.

DORESTE, P. Frutas secas: nuez pecan. In: GONZÁLEZ, C. C. **Alimentos argentinos**. Argentina: Secretaria de agricultura, Ganadería y Pesca. Nota técnica. 2011. Disponível em: <[http://www.alimentosargentinos.gob.ar/HomeAlimentos/Frutas%20secas/frutasecas/informes/NuezPecan\\_2011\\_06Junio.pdf](http://www.alimentosargentinos.gob.ar/HomeAlimentos/Frutas%20secas/frutasecas/informes/NuezPecan_2011_06Junio.pdf)>

DUARTE, V.; ORTIZ, E. R. N. Podridão de *Phytophthora* da amêndoa e casca da Nogueira pecan. In: LUZ, E. D. M. N.; SANTOS, A. F.; MATSUOKA, K.; BEZERRA, J. L. **Doenças causadas por *Phytophthora* no Brasil**. Campinas-SP: Livraria Rural, 2001. p. 493-508.

EMATER/ASCAR. Empresa de assistência Técnica e Extensão Rural. Associação Sulina de Crédito e assistência Rural. Rio Grande do Sul. Os maiores produtores de noz-pecan no Estado. **Jornal da Emater**, Ed. 9, p. 06. Março de 2018.

EMBRAPA CLIMA TEMPERADO. Brazilian agricultural Research Corporation: **Embrapa faz parte do Programa Estadual da Pecanicultura**, 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/23573421/embrapa-faz-parte-do-programa-estadual-da-pecanicultura>>

FACHINELLO, J. C.; PASA, M. da S.; SCHMITZ, J. D.; BETEMPS, D. L. Situação e perspectivas da fruticultura de clima temperado no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal-SP, v. 33, n.1, p. 109- 120, 2011.

FIRESTONE, D. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. 3 ed. American Oil Chemists Society (AOCS), 2012. 303 p.

FLORES, D. **The nuts annual pecan and macadamia situation**. USDA. Foreign Agricultural Service. Gain Report Number: MX0063. 2010. 7 p.

FRASER, G. E.; SABATO, J.; BEESON, W. L.; STRAHAN, T. M. A possible protective effect of nut consumption on risk of coronary heart disease. The adventist Health Study. **Archives of Internal Medicine**, v. 152, n. 7, p. 1416-1424, July 1992.

FRONZA, D.; de MARCO, R. A Cultura da Nogueira-Pecã. Universidade Federal de Santa Maria: Colégio Politécnico-UFSM e Núcleo de Fruticultura Irrigada, 2019. 243 p.

FRONZA, D.; POLETTO, T.; HAMANN, J. J. O cultivo de noqueira-pecã. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Politécnico, Núcleo de Fruticultura Irrigada, 2013. 301 p.

FRUSSO, E. A. Características morfológicas y fenológicas del pecan, guía fenológica ampliada y resumida. In: **Jornada Técnica Proyecto Pro pecan**. Buenos Aires, INTA Delta del Paraná. 25 p., 2007. Disponível em: <[https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta\\_2018\\_caracteristicas\\_morfologicas\\_y\\_fenologicas\\_del\\_pecan\\_guia\\_fenologica\\_ampliada\\_y\\_resumida\\_0.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_2018_caracteristicas_morfologicas_y_fenologicas_del_pecan_guia_fenologica_ampliada_y_resumida_0.pdf)>



GARCÍA-PASCUAL, P.; MATEOS, M.; CARBONELL, V.; SALAZAR, D. M. Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds. **Biosystems Engineering**, v. 84, n. 2, p. 201–209, 2003.

GRAGEDA, J. G.; PALMA, R. S.; MARTÍNEZ, A. V.; FLORES, A. Q.; MORENO, J. H. N.; RODRÍGUEZ, J. C. Salinidad del Suelo en Huertas de Nogal Pecanero *Carya illinoensis* (Wangenh) K. Koch. **Biotecnia**, Universidad de Sonora: México, v. 13, n. 3, p. 22-27, Jan. 2012. Disponible em: <<https://biotecnia.unison.mx/index.php/biotecnia/article/view/95/88>>.

GRATKOWSKI, H. J. Wind throw around Staggered Settings in Old-growth Douglas-fir. **Forest Science**, v. 2, n. 1, p. 60–74, Mar. 1956.

HADDAD, E. H. Health Effects of a Pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] Nut-rich Diet. In: **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention**. Department of Nutrition, School of Public Health, Loma Linda University, Loma Linda, California, USA, 2011. cap. 105. p. 891-898.

HALVORSEN, B. L.; CARLSEN, M. H.; PHILLIPS, K. M.; BOHN, S. K.; HOLTE, K.; JACOBS, D. R.; Jr. DAVID, R. J.; BLOMHOFF, R. Content of redox-active compounds (i.e., antioxidants) in foods consumed in the United States. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 84, n. 1, p. 95-135, 2006.

HAMANN, J. J.; BILHARVA, M. G.; BARROS, J. de; MARCO, R. de; MARTINS, C. R. **Cultivares de noqueira-pecã no Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado. Documento 478. 43 p. Dez. 2018. ISSN 1516-8840.

HILBIG, J. **Perfil de compostos fenólicos e efeito antitumoral in vivo e in vitro de extratos da casca de noz pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch]**. 2017. 191 f. Tese (Doutorado em Ciência dos alimentos) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2017.

HILBIG, J.; ALVES, V. R.; MÜLLER, C. M. O.; MICKE, G. A.; VITALI, L.; PEDROSA, R. C.; BLOCK, J. M. Ultrasonic-assisted extraction combined with sample preparation and analysis using LC-ESI-MS/MS allowed the identification of 24 new phenolic compounds in pecan nut shell [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] extracts. **Food Research International**, v. 106, p. 549-557, 2018.

HUDTHAGOSOL, C.; HADDAD, E. H.; MCCARTHY, K.; WANG, P.; ODA, K.; SABATÉ, J. Pecan acutely increase plasma post prandial antioxidant capacity and catechins and decrease LDL oxidation in humans. **The Journal of Nutrition**, v. 141, n. 1, p. 56–62, Jan. 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA AGROPECUARIA. **Guía para la plantación y cuidado de árboles jóvenes de pecán**. Buenos Aires: Ediciones INTA, 26 p. 2013. Disponible em: <[https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta\\_gua\\_de\\_plantacin\\_pecn\\_pdf.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta_gua_de_plantacin_pecn_pdf.pdf)>

JUHAIMI, F. A.; ÖZCAN, M. M.; USLU, N.; DOĞU, S. Pecan walnut (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch) oil quality and phenolic compounds as affected by microwave and conventional roasting. **Journal Food Science and Technology**, v. 54, n. 13, p. 4436-4441, Oct. 2017.

JUHAIMI, F. A.; ÖZCAN, M. M.; GHAFOOR, K.; BABIKER, E. E.; HUSSAIN, S. Comparison of cold-pressing and soxhlet extraction systems for bioactive compounds, antioxidant properties, polyphenols, fatty acids and tocopherols in eight nut oils. **Journal Food Science and Technology**, v. 55, n. 8, p. 3163-3173, May. 2018.

KAYS, S. J. Post harvest quality. Pecan **Husbandry: Challenges and Opportunities**. First National Pecan Workshop Proceeding. Unicor State Park, Georgia, July 23-24, 1990.

KÖPPEN, W. Climatologia. México, Fundo de Cultura Econômica.1931.

LEMUS, G. **El cultivo del Pecano (*Carya illinoensis*)**. Chile: Ministerio de agricultura. 22 p. 2004. Disponível em: <<http://www.agrolalibertad.gob.pe/sites/default/files/EL%20CULTIVO%20DEL%20PECANO.pdf>>

MAGNUSON, S. M.; KELLY, B.; KOPPEL, K.; REID, W. A comparison of flavor differences between pecan cultivars in raw and roasted forms. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 5, p. 1243-1253, 2016.

MANASTER, J. **The pecan tree**. 1. ed. University of Texas Press: austin, 1994.109 p.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Registro Nacional de Cultivares**. Disponível em: <[http://sistemas.agricultura.gov.br/snpc/cultivarweb/cultivares\\_registradas.php](http://sistemas.agricultura.gov.br/snpc/cultivarweb/cultivares_registradas.php)>.

MARCHIORI, J. N. C. **Dendrologia das angiospermas: das magnoliáceas às flacurtiáceas**. 1. ed. Santa Maria: Editora UFSM, 1997. 271 p.

MARTINS, C. R.; CONTE, A.; FRONZA, D.; ALBA, J. M. F.; HAMANN, J. J.; BILHARVA, M. G.; MALGARIM, M. B.; FARIAS, R. M.; MARCO, R. de; REIS, T. S. **Situação e Perspectiva da Nogueira-pecã no Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado. Documento 462. 33 p. Jul. 2018. ISSN 1516-8840.

MERTENS-TALCOTT, S. U.; PERCIVAL, S. S. Ellagic acid and quercetin interact synergistically with resveratrol in the induction of apoptosis and cause transient cell cycle arrest in human leukemia cells. **Cancer Letters**, v. 218, n. 2, p. 141-151, 2005.

MOKOCHINSKI, F. M. **Estimativa de produção, caracterização física e perfil químico de amêndoas de noqueira-pecã**. 2015. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava-PR, 2015.

MORENO, J. A. **Clima do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, 35 p. 1961.

MOURE, A.; CRUZ, J. M.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J. M.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; PARAJÓ, J. C. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 145-171, Feb. 2001.

MÜLLER, L. G.; PASE, C. S.; RECKZIEGEL, P.; BARCELOS, R. C. S.; BOUFLEUR, N.; PRADO, A. C. P.; FETT, R.; BLOCK, J. M.; PAVANATO, M. A.; BAUERMANN, L.; ROCHA, J. B. T.; BURGER, M. E. Hepato protective effects of pecan nut shells on

ethanol-induced liver damage. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 65, n. 1-2, p. 165-171, 2013.

NOGARA, W. J. P. **Cultura da Noz-Pecã (*Carya illinoensis*): aspectos de produção, comercialização e perspectivas futuras na região Sul do Brasil**. Universidade Federal do Paraná. 2018. 61 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Gestão do Agronegócio) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2018.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Boca Raton: CRC Press, p. 12-43, 2004.

OJEDA-BARRIOS, D. L.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, O.A.; LÓPEZ-OCHOA, G. R.; MARTÍNEZ-TÉLLEZ, J. J. Evolución de los sistemas de producción de nuez em México. **Tecno ciencia Chihuahua**, v. 3, n. 2, p. 115-120, 2009.

ORO, T. **Composição nutricional, compostos bioativos e vida de prateleira de noz e óleo prensado a frio de noz pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch]**. 2007. 105 p. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

ORTIZ, E. R. N. **Propriedades nutritivas e nutracêuticas das nozes**. Monografia (Especialização em Tecnologia de alimentos) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2000. 49f.

ORTIZ-QUEZADA, A. G.; LOMBARDINI, L.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Antioxidants in Pecan Nut Cultivars [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]. In: **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention**. Department of Horticultural Sciences, Fruit and Vegetable Improvement Center, Texas & M University, College Station, Texas, USA, 2011. cap. 104. p. 881-889.

PECANITA. Alimentos. Cachoeira do Sul, 2019. Disponível em: <<http://www.pecanita.com.br/>>

PETERSON, J. K. *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch pecan. In: BURNS, R. M.; HONKALA, B. H. **Silvics of North America**. Hardwoods. Washington: U.S. Department of agriculture, Forest Service, 1990. v. 2. p. 205-210.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. 1 ed. São Paulo: Varela, 2005. 95 p.

POLETTO, T.; LAZAROTTO, M.; BAGGIOTTO, C.; MUNIZ, M. F. B.; POLETTO, I.; HAMANN, J. J.; MACIEL, C. G.; WALKER, C. Análise de características dos frutos de cultivares de noqueira-pecã cultivadas no Rio Grande do Sul. In: SEPE – Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão, 16, 2012, Santa Maria/RS. Anais. Santa Maria: UNIFRA, 2012. p. 1-7.

PORTO, L. C. S.; da SILVA, J.; FERRAZ, A. D. B. F.; CORRÊA, D. S.; dos SANTOS, M. S.; PORTO, C. D. L.; PICADA, J. N. Evaluation of acute and subacute toxicity and mutagenic activity of the aqueous extract of pecan shells [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 579–58, 2013.

PRADO, A. C. P. **Avaliação da atividade antioxidante da casca e torta de noz-pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch]**. 2008.131 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PRADO, A. C. P.; MANION, B. A.; SEETHARAMAN, K.; DESCHAMPS, F. C.; ARELLANO, D. B.; BLOCK, J. M. Relationship between antioxidant properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch]. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 64-73, 2013.

PRADO, A. C. P.; ARAGÃO, A. M.; FETT, R.; BLOCK, J. M. Antioxidant properties of pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] shell infusion. **Grasas y aceites**, v. 60, n. 4, p. 330-335, 2009.

PRADO, A. C. P.; da SILVA, H. S.; da SILVEIRA, S. M.; BARRETO, P. L. M., VIEIRA, C. R. W.; MARASCHIN, M.; BLOCK, J. M. Effect of the extraction process on the phenolic compounds profile and the antioxidant and antimicrobial activity of extracts of pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] shell. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 552–561, 2014.

RASEIRA, A. A cultura da noqueira-pecã (*Carya illinoensis*). **Pelotas: EMBRAPA**, n. 63, 3 p., abr., 1990. Comunicado Técnico. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/743219/1/Digitalizar0023.pdf>>

RECKZIEGEL, P.; BOUFLEUR, N.; BARELOS, R. C. S.; BENVEGNO, D. M.; PASE, C. S.; MÜLLER, L. G.; TEIXEIRA, A. M.; ZANELLA, R.; PRADO, A. C. P.; FETT, R.; BLOCK, J. M.; BURGER, M. E.; Oxidative stress and anxiety-like symptoms related to withdrawal of passive cigarette smoke in mice: beneficial effects of pecan nut shells extract, a by product of the nut industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 6, p. 1770–1778, 2011.

REID, W. **Growing pecans in Missouri**. Agroforestry inaction. University of Missouri Center for agroforestry.12 p. 2000.

REID, W.; HUNT, K. L. Pecan Production in the Northern United States. **Horl Technology**. Kansas, EUA, vol. 10, n. 2, p. 298-301, abr/jun, 2000.

ROBBINS, K. S.; MA, Y.; WELLS, M. L.; GREENSPAN, P.; PEGG, R. B. Separation and Characterization of Phenolic Compounds from U.S. Pecans by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 4332-4341, 2014.

ROBBINS, K. S.; GONG, Y.; WELLS, M. L.; GREENSPAN, P.; PEGG, R. B. Investigation of the antioxidant capacity and phenolic constituents of U.S. pecans. **Journal of Functional Foods**. v. 15, p. 11-22, 2015.

ROSA, L. D. L.; ALVAREZ-PARILLA, E.; SHAHIDI, F. Phenolic compounds and antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (*Carya illinoensis*). **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 152–162, 2011.

ROSA, L. D. L.; VAZQUEZ-FLORES, A, A.; ALVAREZ-PARRILLA, E.; RODRIGO-GARCÍA, J.; MEDINA-CAMPOS, O. N.; ÁVILA-NAVA, A.; GONZÁLEZ-REYES, S.; PEDRAZA-CHAVERRI, J. Content of major classes of polyphenolic compounds, antioxidant, antiproliferative, and cell protective activity of pecan crude extracts and their fractions. **Journal of Functional Foods**, v. 7, p. 219-228, 2014.

ROSS, K. A.; BETA, T.; ARNTFIELD, S. D. A comparative study on the phenolic acids identified and quantified in dry beans using HPLC as affected by different extraction and hydrolysis methods. **Food Chemistry**, v. 113, p. 336-344, 2009.

ROVANI, F. F. M. **Zoneamento de risco climático do cultivo da Nogueira Pecã (*Carya illinoensis*) para o Rio Grande do Sul**. 2016. 232 f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

SALVADOR, A. A.; PODESTÁ, R.; BLOCK, J. M.; FERREIRA, S. R. S. Increasing the value of pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] cake by means of oil extraction and antioxidant activity evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 116, p. 215-222. 2016.

SALVADOR, A. A. **Atividade antioxidante e perfil de ácidos graxos de extratos da torta de noz pecã (*Carya illinoensis*) obtidos por extração supercrítica**. 2014. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2014.

SAMMAN, S.; SANDSTRÖM, B.; TOFT, M. B.; BUKHAVE, K.; JENSEN, M.; SORENSEN, S. S. Green tea or rosemary extract added to foods reduces nonheme-iron absorption. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 73, n. 3, p. 607 - 612, 2001.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P.D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992.

SHAHIDI, F.; MIRALIKBARI, H. Tree Nut Oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. v. 3. John Wiley & Sons, Inc. EUA, 2005.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. 1 ed. Lancaster: Technomic, 1995. 331 p.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1999.

SOUSA, C. M. de M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-Jr, G. M.; AYRES, M. C. C.; da COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. de M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SPARKS, D. A. Climatic Model for Pecan Production under Humid Conditions. **Journal of the American Society Horticultural Science**, v.121, n.5, p. 908-914, 1996.

SPARKS, D. Adaptability of pecan as a species. **HortScience**, v. 40, n. 5, p. 1175–1189, 2005.

SPARKS, D. Geographical origin of pecan cultivars influences time required for fruit development and nut size. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Georgia, v. 116, n. 4, p. 627-631, 1991.

STEVENS, J. USDA. United States Department of Agriculture. *Pecan *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch*. **Plant Fact Sheet**. 2 p. Oct. 2010. Nota Técnica. Disponível em: <[https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_PLANTMATERIALS/publications/etpmcfs8298.pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_PLANTMATERIALS/publications/etpmcfs8298.pdf)>

TEMELLI, F.; SALDAÑA, M. D.A.; MOQUIN, P. H. L.; SUN, M. Supercritical Fluid Extraction of Specialty Oils. In: MARTINEZ, J. L. **Supercritical Fluid extraction of nutraceutical and bioactive compounds**. 1 ed., Estados Unidos, 2007. cap. 3, p. 52-91.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; CHARÓ-ALONSO, M.A.; PÉREZ-BRICEÑO, F. Fatty acid composition and its relationship with physicochemical properties of pecan (*Carya illinoensis*) oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 76, n. 8, p. 957-965, Mar. 1999.

USDA. **United States Department of agriculture**. National Nutrient Database for Standard Reference. Washington, USA. apr. 2018. Disponível em: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170182/nutrients> acesso em: 05 set. 2019.

VENKATACHALAM, M. **Chemical composition of select pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] varieties and antigenic stability of pecan proteins**. 2004. 90 p. Dissertation (Doctor of Philosophy) - College of Human Sciences, The Florida State University, Florida, USA, 2004.

VILLARREAL-LOZOYA, J. E.; LOMBARDINI, L.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Phytochemical constituents and antioxidant capacity of different pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] cultivars. **Food Chemistry**, v. 102, n. 4, p. 1241-1249, 2007.

WALKER, C.; MUNIZ, M. F. B.; MARTINS, R. R. O.; MEZZOMO, R.; ROLIM, J. M.; BLUME, E. First report of species in the *Cladosporium cladosporioides* complex causing pecan leaf spot in Brazil. **Journal of Plant Pathology**, v. 98, n. 2, p. 369-377, 2016.

WELLS, L. **Pecan: america's native nut tree**. 1. ed. Tuscaloosa: The University of Alabama Press, 2017. 264 p.

WORLEY, R. E. Pecan physiology and composition. In: SANTERRE, C. R. **Pecan technology**. 1 ed. New York: Chapman & Hall, 1994. cap. 3, p. 39-45.

WU, X.; BEECHER, G. R.; HOLDEN, J. M.; HAYTOWITZ, D. B.; GEBHARDT, S. E.; PRIOR, R. L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v. 52, 4026-4037, 2004.

YAO, F.; DULL, G.; EITENMILLER, R. Tocopherol quantification by HPLC in pecan sand relationship to kernel quality during storage. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 5, p. 1194- 1197, 1992.

ZHANG, Y. Y.; ZHANG, F.; THAKUR, K.; CI, A. T.; WANG, H., ZHANG, J. G.; WEI, Z. J. Effect of natural polyphenol on the oxidative stability of pecan oil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 119, p. 489–495, 2018.