



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

Laércio Galvão Maciel

**Estratégias para a valorização tecnológica da torta de noz pecã**  
**[*Carya Illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]**

Florianópolis - SC

2021

Laércio Galvão Maciel

Estratégias para a valorização tecnológica da torta de noz pecã  
[*Carya Illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciência dos Alimentos, da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção do  
título de Doutor em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Mara Block

Florianópolis - SC

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Maciel, Laercio Galvão

Estratégias para a valorização tecnológica da torta de  
noz pecã [Carya Illinoensis (Wangenh.) K. Koch] / Laercio  
Galvão Maciel ; orientadora, Jane Mara Block, 2021.

89 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós  
Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. Carya illinoensis  
(Wangenh.) K. Koch. 3. Simplex-centroid design. 4. Bebida  
vegetal. 5. Crioconcentração. I. Block, Jane Mara . II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Laércio Galvão Maciel

Estratégias para a valorização tecnológica da torta de noz pecã

[*Carya Illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Acácio Antônio Ferreira Zielinski  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Dr.(a) Elane Schwinden Prudêncio  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Mário Roberto Maróstica Júnior  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

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

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof.(a) Dr.(a) Jane Mara Block  
Orientadora

Florianópolis, 2021.

Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir.

Friedrich Nietzsche

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos pela oportunidade de realização do doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Jane Mara Block, pela oportunidade, confiança e orientação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos pelos ensinamentos.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elane Prudêncio e a Dr<sup>a</sup> Maria Helena por toda ajuda na etapa de crioconcentração.

À Indústria de Nozes Divinut Ltda, pelo fornecimento das amostras e apoio ao projeto.

A equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), do Laboratório de Fitopatologia (LABFITOP), do Laboratório de Leites e a Seção Laboratorial Avançada de Santa Catarina (SLAV/SC/LANAGRO/RS) pela prontidão em me auxiliar com equipamentos e análises.

Aos meus pais José Laecio e Anália por toda paciência, incentivo, apoio, amor e carinho incondicional, apesar da distância.

Aos meus avós Luiz e Bonfim (*in memoriam*), com muito amor e saudade.

Aos meus familiares pela confiança, apoio, ombro amigo nas horas difíceis, compreensão e amizade. Em especial aos meus primos Vanderson Freitas, Yuri Carvalho, Hugo Rossoni e Iula Rossoni. Sou eternamente grato por tudo que fizeram.

A equipe médica do Hospital Baía Sul, Hospital Nereu Ramos, Hospital Celso Ramos, Hospital Universitário da UFSC, Hospital Santa Mônica, Hospital Regional Público do Araguaia, Hospital Geral de Palmas. Meu muitíssimo obrigado por todo o serviço prestado. Sem vocês eu literalmente não estaria aqui.

Aos meus amigos de longa data Diogo Rego, Rodrigo Heusner, Marcelo Sena, Rafael Silva, Tiago Ferrarine, Henrique, Denilson, Sandro, Walter Junior, Artur e Dhíullye, Victor Luiz, Nicolas Wiczorek, José Wojecchowski, Jailson Lima, João Manoel, que apesar da distância, sempre deram força, transmitindo palavras de conforto e otimismo.

Aos amigos que conheci na pós-graduação, na UFSC e em Florianópolis, pela ajuda nos momentos difíceis, pela partilha dos momentos felizes e por todo apoio durante esse tempo em floripa. Idejan Gross, Gerson Teixeira, Bruno Ferreira, Cláudio Cartabiano, José Francisco e Fran, Jailson Stolfi, Marcelo Brito, Alexandre P. Filho, Rodrigo Saatkamp, Thiago Spies e Denis Peters muito obrigado.

Aos colegas do laboratório de Óleos e Gorduras por toda paciência, companheirismo e amizade.

A todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para que este sonho fosse concretizado, os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

A torta de noz-pecã (TNP) resultante da prensagem para obtenção do óleo é um coproduto rico em nutrientes e compostos bioativos. Apesar do potencial para seu aproveitamento como ingrediente para a indústria de alimentos, seu valor comercial é baixo, sendo normalmente destinada à alimentação animal. O trabalho teve por objetivo determinar o potencial nutricional, de minerais, a microestrutura e as propriedades funcionais da TNP. Foram obtidos extratos (aquoso, alcoólico e acético) por extração assistida por ultrassom utilizando um planejamento simplex-centroide com modelo cúbico. Além disso, foi obtida uma bebida de noz pecã (BNP), a qual foi submetida ao processo de criocongelamento em blocos. A TNP, os extratos, a bebida e suas frações criocongeladas foram avaliadas quanto ao teor de fitoquímicos e seu perfil antioxidante. De acordo com os resultados obtidos a TNP apresentou 40,5% de carboidratos, 21,9% de proteínas, 16,6% de lipídios, 13,0% de fibra dietética e valor calórico de 398,8 kcal 100 g<sup>-1</sup>. Um total de 9 minerais foram detectados na TNP, sendo os mais abundantes Mg, Mn e Co (416,74, 23,21 mg 100 g<sup>-1</sup> e 59,00 µg 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente). Análises de microscopia mostraram estruturas irregulares e opalescentes com formas ovais, de escama, globular e granular. A TNP apresentou capacidade de emulsificação (3,67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e absorção de óleo (1,65 g g<sup>-1</sup> de TNP) e elevada capacidade de absorção de água (6,65 g g<sup>-1</sup> de TNP). O conteúdo de compostos fenólicos totais no extrato aquoso, etanólico e acético obtidos por extração assistida por ultrassom da TNP variou de 172,43 a 2744,24 mg de ácido gálico equivalente 100 g<sup>-1</sup> (P < 0,001) e o teor de taninos condensados de 253,42 a 1376,44 mg catequina equivalente 100 g<sup>-1</sup> (P < 0,001). Constatou-se através do ensaio de captura do radical DPPH e da capacidade redutora total (CRT) que o extrato TNP apresenta tanto a capacidade de transferir átomos de hidrogênio quanto de reduzir os compostos hidrofílicos e lipofílicos (12,55 a 74,11 % de inibição de DPPH e 127,63 a 2070,80 mg QE 100 g<sup>-1</sup> de CRT, respectivamente). A melhor combinação de solventes, que resultou no extrato com maior concentração de compostos fenólicos (1920,91 mg AGE 100 g<sup>-1</sup>), taninos condensados (1195,19 mg CE 100 g<sup>-1</sup>), e maior atividade antioxidante *in vitro* (69,58% de inibição de DPPH e 1700,57 mg QE 100 g<sup>-1</sup> de CRT), foi a mistura de 14,58 mL de etanol, 9,36 mL de água e 1,06 mL de ácido acético (58:3:37,4:4,2). Foi observado na bebida criocongelada um aumento no conteúdo de sólidos totais de aproximadamente 64 % em relação a BNP. O pH apresentou um decréscimo de 7,3 % ao final do processo (estágio C5). Os parâmetros de cor CIELab foram influenciados significativamente (P < 0,05) pelos estágios da criocongelamento. As coordenadas positivas de a\* e b\* aliados a saturação (C\*), ângulo de matiz (h\*) e *browning index* (BI) confirmaram a tendência a tonalidade amarelo alaranjada tanto para as frações concentradas quanto para as frações de gelo. No estágio C5 foi observado um aumento de aproximadamente 2,5× para os fenólicos, 7× para os taninos e 10× para flavonóis em comparação com o controle. A criocongelamento atingiu retenção de 98 % no estágio C3, além de 85 % de eficiência no estágio C4 e 254 % de fator de concentração no estágio C5. De acordo com os resultados, o sistema simplex-centroide é uma estratégia viável para obtenção de extratos ricos em compostos bioativos e de elevada atividade antioxidante a partir da TNP. A criocongelamento proporcionou a obtenção de concentrados com teor de compostos bioativos e atividade antioxidante maior do que a BNP. Foi observado um grande potencial para o aproveitamento da TNP como produto e para a obtenção de ingredientes para a indústria de alimentos. Estas estratégias, além de agregar valor a um produto rico em nutrientes e compostos com potencial atividade biológica, podem contribuir para a redução da produção de resíduos agroindustriais.

**Palavras-chave:** Torta de noz pecã. Coproduto. Simplex-centroid design. Bebida vegetal. Criocongelamento. Antioxidante.

## ABSTRACT

Pecan nut cake (PNC) resulting from the pressing to obtain the oil is a co-product rich in nutrients and bioactive compounds. Despite the potential for its use as an ingredient for the food industry, it has a low commercial value and is usually intended for animal feed. The present work aimed to determine the nutritional potential, minerals, microstructure, and functional properties of PNC. Extracts (aqueous, alcoholic, and acetic) were obtained by ultrasound-assisted extraction using mixture modeling in a simplex-centroid design with a cubic model. In addition, a pecan nut beverage (PNB) was obtained and subjected to block freeze concentration. PNC, extracts, PNB, and cryoconcentrated fractions were evaluated for phytochemical content and antioxidant profile. According to the results obtained, PNC presented 40.5% carbohydrates, 21.9% proteins, 16.6% lipids, 13.0% dietary fiber, and a caloric value of 398.8 kcal 100 g<sup>-1</sup>. A total of 9 minerals were detected in PNC, the most abundant being Mg, Mn, and Co (416.74, 23.21 and mg 100 g<sup>-1</sup> and 59.00 µg 100 g<sup>-1</sup>, respectively). Microscopy analysis showed irregular and opalescent structures with oval, scaly, globular, and granular shapes. PNC showed emulsification capacity (3.67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and oil absorption (1.65 g g<sup>-1</sup> of PNC), and high water absorption capacity (6.65 g g<sup>-1</sup> of PNC). The content of total phenolic compounds in the aqueous, ethanolic, and acetic extract obtained by ultrasound-assisted extraction of PNC ranged from 172.43 to 2744.24 mg of gallic acid equivalent 100 g<sup>-1</sup> (P < 0.001) and the content of condensed tannins from 253.42 to 1376.44 mg catechin equivalent 100 g<sup>-1</sup> (P < 0.001). The DPPH radical scavenging and total reducing capacity (TRC) assays indicated that the PNC extract could transfer hydrogen atoms and reduce hydrophilic and lipophilic compounds (12.55 to 74.11% inhibition of DPPH and 127.63 to 2070.80 mg QE 100 g<sup>-1</sup> TRC, respectively). The best combination of solvents, which resulted in the extract with the highest concentration of phenolic compounds (1920.91 mg AGE 100 g<sup>-1</sup>), condensed tannins (1195.19 mg EC 100 g<sup>-1</sup>), and higher *in vitro* antioxidant activity (69.58% inhibition of DPPH and 1700.57 mg QE 100 g<sup>-1</sup> of TRC) was the mixture of 14.58 mL of ethanol, 9.36 mL of water and 1.06 mL of acetic acid (58:3:37.4:4.2). An increase in the total solids content of approximately 64% relative to PNB was observed in the cryoconcentrated beverage. The pH showed a decrease of 7.3% at the end of the process (stage C5). The CIELab color parameters were significantly influenced (P < 0.05) by the cryoconcentration stages. The positive coordinates of a\* and b\* combined with saturation (C\*), hue angle (h\*), and browning index (BI) confirmed the tendency to yellow-orange hue for both concentrated and ice fractions. In stage C5, an increase of approximately 2.5× for phenolics, 7× for tannins, and 10× for flavonols compared to the control was observed. Cryoconcentration reached 98% retention in stage C3, 85% efficiency in stage C4, and 254% concentration factor in stage C5. According to the results, the simplex-centroid system is a viable strategy for obtaining extracts rich in bioactive compounds and high antioxidant activity from PNC. The cryoconcentration process allowed to obtain concentrates with bioactive compounds content and antioxidant activity higher than the PNB. Great potential was observed in the use of PNC as a product or to extract ingredients for the food industry. In addition to adding value to a product rich in nutrients and compounds with potential biological activity, these strategies can reduce the production of agro-industrial residues.

**Keywords:** Pecan cake. Co-product. Simplex-centroid design. Vegetable beverage. Cryoconcentration. Antioxidant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mercado de nozes e castanhas no mundo 2007/08-2017/18	19
Figura 2 – Mercado de nozes e castanhas no Brasil 2014-2018	20
Figura 3 – Maiores produtores mundiais de noz pecã no período 2017/18	21
Figura 4 – Biossíntese do composto fenólicos	30
Figura 5 – Mecanismo de transferência do átomo de hidrogênio	31
Figura 6 – Mecanismo de transferência de um elétron	32
Figura 7 – Mecanismo de ligação a metais de transição	32
Figura 8 – Principais grupos funcionais associados ao aumento da capacidade antioxidante nos flavonoides	33
Figura 9 – Fluxograma das etapas e procedimentos experimentais do projeto	38
Figura 10 – Diagrama do processo de crioconcentração em blocos com descongelamento gravitacional da bebida de noz pecã	44
Figura 11 – Micrografias eletrônicas dos grânulos da torta de noz-pecã correspondendo a ampliações de 500, 1000 e 2000 ×	55
Figura 12 - Efeitos dos solventes (etanol, água e ácido acético) na extração dos constituintes químicos e no perfil antioxidante	60
Figura 13 - Efeito da combinação dos solventes etanol, água e ácido acético nos constituintes químicos e no perfil antioxidante da TNP	63
Figura 14 - Otimização de múltiplas respostas da mistura de solventes para maximizar o conteúdo fitoquímico e antioxidante do extrato da torta de noz pecã	64
Figura 15 - Evolução dos parâmetros CIELab no concentrado e na fração de gelo durante os estágios de crioconcentração da bebida de noz pecã (BNP)	68
Figura 16 – Bebida de noz pecã (BNP) e suas frações concentradas (C1, C2, C3, C4 e C5) e de gelo (I1, I2, I3, I4 e I5) durante os estágios de crioconcentração em blocos	69
Figura 17 – Evolução do browning index (A) e da diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ) (B) da bebida de noz pecã (BNP) durante os estágios de crioconcentração em blocos	70
Figura 18 - Evolução do rendimento do concentrado (Y), da eficiência do processo (eff) e do Fator de concentração (FC) em relação aos fenólicos totais em cada estágio de crioconcentração.	75

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Aspectos botânicos da Noz Pecã

22

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das principais nozes comercializadas mundialmente	24
Tabela 2 – Composição em ácidos graxos das principais nozes comercializadas mundialmente	26
Tabela 3 – Parâmetros instrumentais da espectrometria de absorção atômica por chama	40
Tabela 4 – Matriz do delineamento de misturas simplex-centroid com níveis codificados e reais das variáveis	42
Tabela 5 – Composição nutricional da noz e torta de noz pecã (TNP)	52
Tabela 6 – Perfil de minerais da TNP e índice de ingestão diária recomendada (IDR)	54
Tabela 7 – Composição química e atividade antioxidante da TNP	57
Tabela 8 – Coeficientes de regressão obtidos pela metodologia de superfície de resposta para modelar os efeitos dos solventes na extração	61
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas e de cor da bebida de noz pecã (BNP) e das frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos	66
Tabela 10 – Composição fitoquímica da bebida de noz pecã e de suas frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos.	71
Tabela 11 – Perfil antioxidante da bebida de noz pecã e de suas frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos.	73

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO	17
1.1.1	<b>Objetivos específicos</b>	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1	NOZES E CASTANHAS: UM MERCADO EM EXPANSÃO	18
2.2	NOZ PECÃ	21
<b>2.2.1</b>	<b>Composição nutricional da noz pecã</b>	<b>24</b>
2.3	ANTIOXIDANTES E MECANISMO DE AÇÃO	27
2.4	COMPOSTOS FENÓLICOS E SEU MECANISMO DE AÇÃO ANTIOXIDANTE	29
2.5	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FITOQUÍMICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	34
2.6	BEBIDA VEGETAL	35
2.7	PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO	36
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
3.1	AMOSTRAS	38
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP)	39
<b>3.3.1</b>	<b>Composição nutricional da torta de noz pecã</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Composição mineral</b>	<b>39</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Cor</b>	<b>40</b>
3.4	MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DA TORTA DE NOZ PECÃ	41
<b>3.4.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b>	<b>41</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Propriedades funcionais da torta de noz-pecã</b>	<b>41</b>
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DE EXTRATO AQUOSO, ALCOÓLICO E ACÉTICO DA TNP ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM	42
3.6	OBTENÇÃO DOS EXTRATOS A PARTIR DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP)	43
3.7	PRODUÇÃO DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (BNP)	43
3.8	CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS COM DESCONGELAMENTO GRAVITACIONAL	43
3.9	PARÂMETROS DO PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS COM DESCONGELAMENTO GRAVITACIONAL	44
<b>3.9.1</b>	<b>Rendimento do concentrado</b>	<b>44</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Eficiência do processo</b>	<b>45</b>
<b>3.9.3</b>	<b>Fator de concentração</b>	<b>45</b>
<b>3.9.4</b>	<b>Validação dos resultados da crioconcentração</b>	<b>45</b>
3.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANÁLISE DE COR DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (BNP)	46

	DETERMINAÇÃO DOS FITOQUÍMICOS E DA ATIVIDADE	
3.11	ANTIOXIDANTE DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP) E DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (PNB)	47
3.11.1	<b>Fenólicos Totais</b>	<b>47</b>
3.11.2	<b>Taninos Condensados</b>	<b>47</b>
3.11.3	<b>Flavonóis</b>	<b>48</b>
3.11.4	<b>Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP)</b>	<b>48</b>
3.11.5	<b>Capacidade antioxidante de redução do íon cúprico (CUPRAC)</b>	<b>48</b>
3.11.6	<b>Capacidade redutora total (TRC)</b>	<b>49</b>
3.11.7	<b>Atividade antioxidante pelo método 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl (DPPH)</b>	<b>49</b>
3.11.8	<b>Inibição da peroxidação lipídica (IPL)</b>	<b>49</b>
3.12	ANÁLISE ESTATÍSTICA	50
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>52</b>
4.1	COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL E MINERAL DA TORTA DE NOZ PECÃ	52
4.2	MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DA TORTA DE NOZ PECÃ	55
4.3	COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA E ANTIOXIDANTE DA TORTA DE NOZ PECÃ	57
4.4	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (BNP) CRIOCONCENTRADA	66
4.5	PROPRIEDADES FITOQUÍMICAS E ANTIOXIDANTES DA BEBIDA DE NOZ PECÃ	71
4.6	PARÂMETROS DO PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS DA BEBIDA DE NOZ PECÃ	74
5	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>78</b>
	<b>ANEXO I</b>	<b>88</b>
	<b>ANEXO II</b>	<b>89</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As nozes fazem parte da dieta do ser humano desde a antiguidade e atualmente seu consumo está relacionado a uma alimentação mais saudável. Fornecedoras de uma vasta gama de compostos, tais como lipídios, proteínas, carboidratos, minerais e vitaminas, as nozes também apresentam uma grande variedade de fitoquímicos que são considerados bioativos (CHANG *et al.*, 2016; ROS, 2010; USDA, 2019). Dentre as principais nozes comercializadas mundialmente estão a amêndoa, o pistache, a macadâmia, a avelã, a noz europeia, a noz pecã, a castanha do Brasil e a castanha de caju (ALASALVAR; SHAHIDI, 2009; INC, 2018; ZEC; GLIBETIC, 2018).

Originária do sul dos Estados Unidos e norte do México, a noz pecã pertence à família das *Jungladaceae* (GRIN-TAXONOMY, 2019), e apresenta em sua composição elevados teores ácidos graxos mono e poli-insaturados. Além disto é rica em tocoferóis, esteróis e compostos fenólicos, que se destacam pelo seu potencial antioxidante (ALASALVAR; SHAHIDI, 2009; ATANASOV *et al.*, 2018; FIRESTONE, 2013; PRADO *et al.*, 2009; ROS, 2010; ZEC; GLIBETIC, 2018). O consumo desta noz é frequentemente associado a efeitos benéficos sobre a saúde, sobretudo a ação cardioprotetora, anti-hipertensiva, anti-hiperglicêmica e anti-hiperlipidêmica (ATANASOV *et al.*, 2018; CHANG *et al.*, 2016; DE LA ROSA *et al.*, 2014; DOMÍNGUEZ-AVILA *et al.*, 2015; MCKAY *et al.*, 2018).

O Brasil compreende uma série de biomas ricos em recursos vegetais com uma capacidade imensurável de matrizes nativas e exóticas (INC, 2018; MARTINS *et al.*, 2017). Com uma produção de 38.850 toneladas de nozes e castanhas na safra de 2017/18, a produção brasileira representa 0,92 % da produção mundial. O cultivo de nozes no Brasil apresenta um grande potencial para crescimento e estima-se uma receita de 1 bilhão com exportações nos próximos 10 anos, além de um aumento de 8% no consumo interno (FIESP, 2017). Entre as principais culturas estão a castanha de caju na região Nordeste e a castanha do Brasil na região Norte, sendo ambas as culturas com predominância extrativista. De acordo com a Associação Brasileira de Nozes, Castanhas e Frutas Secas (ABNC, 2021), em 2019 foram produzidos 3.500 toneladas de noz pecã, principalmente nos estados do sul do país e em São Paulo, o que colocou o Brasil entre os quatro maiores produtores do mundo, atrás apenas do México, EUA e África do Sul.

Entre os produtos que podem ser obtidos através do processamento da noz-pecã estão o óleo e a torta de noz pecã (TNP), que é um coproduto resultante da prensagem para obtenção do óleo. A torta apresenta características sensoriais agradáveis, sendo uma rica fonte nutricional

de proteínas, fibras e minerais como o manganês, potássio, magnésio e zinco além da presença marcante de fenólicos como catequina, epigallocatequina, epicatequina (ATANASOV *et al.*, 2018; SALVADOR *et al.*, 2016; USDA, 2019; WAKELING *et al.*, 2001). O aproveitamento da TNP pode ser uma excelente alternativa, podendo ser utilizada integral ou parcialmente no setor de panificados (preparo de cookies, bolos, tortas), na produção de snacks, spreads entre outros. Compostos bioativos extraídos da torta apresentam potencial para serem utilizados como ingredientes ou aditivos pela indústria de alimentos, de rações, farmacêutica e cosméticos. Além destas aplicações, outra possibilidade seria a utilização da TNP para a obtenção de bebida vegetal. Bebida, que surgiu como uma alternativa direcionada principalmente ao público de consumidores que sofrem de intolerância à lactose e/ou alergia a proteína do leite, e aqueles que fazem uso de uma dieta vegetariana ou vegana. As bebidas vegetais desempenharam um papel importante no mercado mundial, proporcionando assim uma alta variabilidade de produtos que tem recebido atenção especial dos consumidores. Em 2015, mais de 130 tipos de diferentes extratos vegetais estavam disponíveis no mercado europeu com um valor de mercado de quase US \$ 1,5 bilhão (MINTEL, 2015). Em 2020 o mercado global de bebidas vegetais foi estimado em US \$ 13,6 bilhões e está projetado para US \$ 27,7 bilhões até 2027 (RESEARCH AND MARKETS, 2021).

Diversos estudos relataram que as bebidas vegetais têm uma rica composição nutricional e bioativa, sugerindo seu uso como ingrediente em preparações alimentícias ou alternativa ao leite animal para dietas especiais (AYDAR *et al.*, 2020; PAUL *et al.*, 2019; QAMAR *et al.*, 2020). No entanto, devido a algumas características desafiadoras das bebidas vegetais relacionadas à sua composição e estabilidade como um sistema de emulsão, a indústria de alimentos tem buscado tecnologias para manter e aumentar sua qualidade e prazo de validade. Porém métodos tradicionais como, a concentração por evaporação, apresentam desvantagens devido às altas temperaturas utilizadas, que aceleram a degradação das propriedades físico-químicas e dos compostos bioativos. Deste modo, tecnologias alternativas têm sido estudadas com o objetivo de proteger e preservar vários componentes termolábeis e, assim, reter características nutricionais e sensoriais.

Tecnologias emergentes não térmicas, como a crioconcentração em blocos com descongelamento gravitacional, foram relatadas como um método potencial para preservar componentes termolábeis e melhorar as características nutricionais e sensoriais de bebidas vegetais (DEMOLINER *et al.*, 2020; MORENO *et al.*, 2014; ORELLANA-PALMA *et al.*, 2019). Conforme reportado por Petzold *et al.* (2016a), a crioconcentração é conhecida como uma importante tecnologia emergente de concentração, utilizada principalmente para

concentrar alimentos líquidos, resultando em produtos com importantes valores nutritivos e sensoriais. Sendo fundamental na preservação dos componentes termolábeis, como vitaminas, polifenóis e compostos voláteis, entre outras propriedades ou componentes. A crioconcentração foi empregada com sucesso no enriquecer das propriedades de vários produtos, como suco de maçã (MIYAWAKI *et al.*, 2016; ZIELINSKI *et al.*, 2019), extrato aquoso de erva mate (NUNES *et al.*, 2015), café (MORENO *et al.*, 2014), tofu (BENEDETTI *et al.*, 2015), suco de laranja (ORELLANA-PALMA; GONZÁLEZ; PETZOLD, 2019), leite de cabra (CANELLA *et al.*, 2020), vinho (PETZOLD *et al.*, 2016b), bebida de torta de noz de sapucaia (DEMOLINER *et al.*, 2020), dentre outros.

Apesar da produção e demanda crescente a literatura dispõe de dados limitados a respeito da composição nutricional, perfil químico, propriedades funcionais, e parâmetros de processamento da TNP para a obtenção da bebida vegetal de noz pecã e a utilização do processo de crioconcentração com esta matriz. Além disso, existe a necessidade de estudos a respeito das condições para uma extração maximizada e manutenção das características nutricionais do produto obtido.

## 1.1 OBJETIVO

Determinar a composição nutricional, o teor de fitoquímicos e a atividade antioxidante da torta de noz pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch), da bebida obtida a partir da torta e das suas frações após a crioconcentração em blocos.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Obter a torta de noz pecã e determinar sua composição nutricional, em minerais e cor;
- Identificar características morfológicas da torta de noz pecã por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar as propriedades da torta parcialmente desengordurada, através da determinação da capacidade de retenção de água ou óleo, a capacidade de formação de emulsão e espuma e suas estabilidades;
- Caracterizar a torta de noz pecã quanto ao seu perfil fitoquímico e antioxidante;
- Fazer um delineamento experimental para obter extratos a partir da TNP utilizando combinações de diferentes solventes (etanol, água e ácido acético) e extração assistida por ultrassom;
- Testar as condições experimentais otimizadas do planejamento experimental através da determinação do perfil fitoquímico (teor de compostos fenólicos e taninos condensados) e antioxidante (DPPH e CRT);
- Obter uma bebida vegetal (BNP) a partir da TNP e caracterizá-la quanto ao seu perfil nutricional, fitoquímico e antioxidante.
- Utilizar o processo de crioconcentração para obter frações concentradas da BNP
- Avaliar os parâmetros do processo da crioconcentração da BNP;
- Avaliar o desempenho da crioconcentração em blocos em relação à retenção dos constituintes químicos nos diferentes estágios de crioconcentração e nas diferentes frações obtidas em cada um deles.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NOZES E CASTANHAS: UM MERCADO EM EXPANSÃO

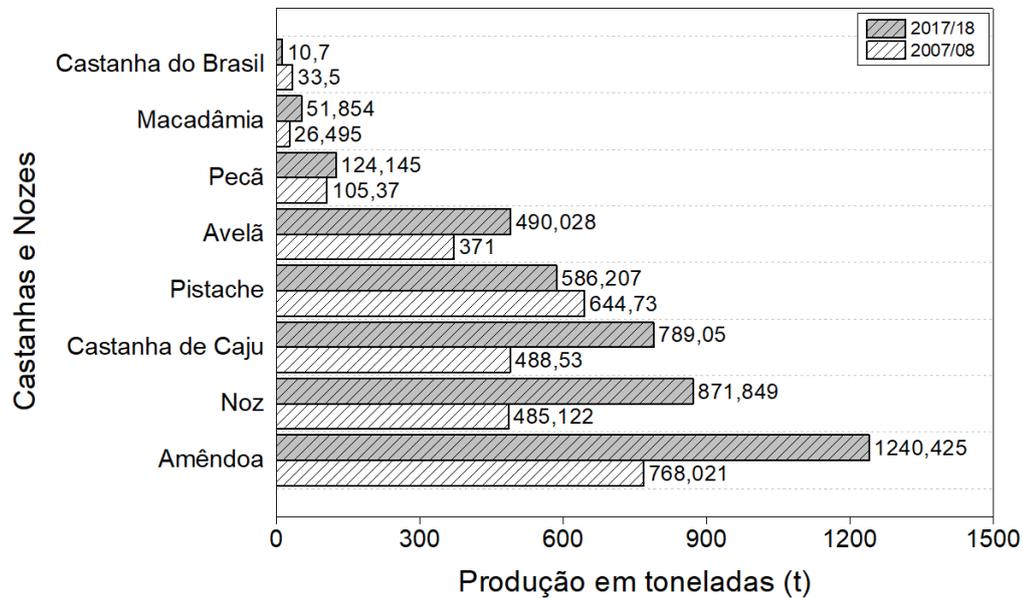
Botanicamente caracterizadas como fruta de casca rijá, as nozes são os frutos indeiscentes de pericarpo duro e seco, com apenas uma semente (raramente duas) no qual a parede do ovário ou parte dela torna-se muito dura na maturidade (ALASALVAR; SHAHIDI, 2009; MARTINS *et al.*, 2018; ROS, 2010; SHAKERARDEKANI *et al.*, 2013). As nozes são mundialmente classificadas como “frutos secos” (MARTINS *et al.*, 2018), que por definição botânica apresentam na maturação pericarpo seco, não carnosos (BRASIL, 2009). Esta categoria é composta por duas classes, a deiscente a qual os frutos abrem-se espontaneamente para liberarem as sementes como o pistache (*Pistachia vera*), o pinhão (*Pinus pinea*) e a macadâmia (*Macadamia integrifolia*). A segunda classe é a indeiscente na qual os frutos não se abrem espontaneamente para liberarem as sementes como as avelãs (*Corylus avellana*), nozes (*Juglans regia*), noz pecã (*Carya illinoensis*) e a castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*). Apesar de caracterizados botanicamente como drupas, as amêndoas (*Prunus amygdalis*) e a castanha de caju (*Anacardium occidentale*) também fazem parte do agrupamento de frutos secos.

As nozes são consumidas principalmente na forma *in natura* inteiras ou processadas (tostada, salgada ou revestida com açúcar ou mel), sendo utilizadas em uma grande variedade de produtos alimentícios, como *snacks*, *spreads*, bebidas vegetais, pratos especiais e sobremesas, além de um potencial industrial promissor dos seus coprodutos: óleo, torta e cascas. Elas detêm enorme potencial econômico, apresentando valorização de 36% no período de 2007/08 a 2017/18, além do crescimento mundial do consumo de 60% no período 2006-2016 (ALASALVAR; SHAHIDI, 2009; INC, 2018).

Com forte crescimento anual, o mercado global de nozes e sementes foi avaliado em US\$ 975,40 bilhões em 2017 e deve atingir aproximadamente US\$ 1345,27 bilhões até 2024, crescendo a uma taxa anual média de 4,7% entre 2018 e 2024 (ZION MARKET RESEARCH, 2018). A produção total de nozes e castanha apresentou aumento de 24% em relação à média dos últimos 10 anos, somando mais de 4,2 milhões de toneladas (t) em 2017/18. A América do Norte é a maior produtora de nozes, sendo a amêndoa, o pistache e a noz as principais culturas. A Ásia apresenta como principais culturas a noz e a castanha de caju. O Oriente Médio se destaca na produção de avelã e pistache, enquanto a castanha de caju representa 89% da produção africana. O principal mercado importador é a Europa, seguido pelo Oriente Médio

(INC, 2018). A Figura 1 apresenta a produção de nozes e castanhas no mundo em um período de 10 anos compreendendo entre 2007 e 2017.

Figura 1 - Mercado de nozes e castanhas no mundo 2007/08-2017/18



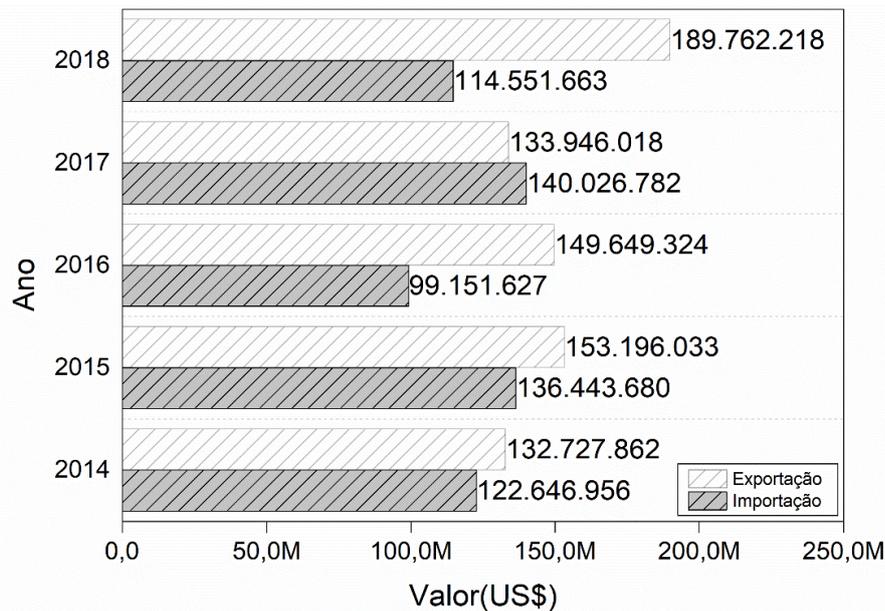
Fonte: (INC, 2018)

Conforme observado pelo International Nut and Dried Fruit Council Foundation (INC, 2018), dentre as principais nozes a amêndoa lidera a produção mundial com um total de 1.240,425 t, representando um aumento de 5% em relação ao período 2016/17 e 25% em comparação ao período 2007/08, sendo os EUA o maior produtor. No entanto, o maior crescimento é verificado na produção de macadâmia. Produzida principalmente pela Austrália e África do Sul a produção de macadâmia ampliou em 47% no período 2007 – 2017, atingindo em 2017 quase 52.000 t. Um desenvolvimento significativo na produção no período de 2007/08 – 2017/18, também foi reportado para a noz (44%), castanha de caju (32%) e noz pecã (18%). Produzida pela Bolívia, Peru e Brasil a produção de castanha do Brasil, diminuiu 17% no período 2007/08 – 2017/18. Houve uma queda significativa de 60% na produção 2017/18 (10.700 t) em relação ao período 2016/17, estando relacionada principalmente às condições ambientais.

A produção brasileira de castanhas e nozes divide-se em “nativas”, que são frutos do extrativismo, e “exóticas” que foram introduzidas no país e são cultivadas comercialmente. No primeiro grupo a castanha de caju e a castanha do Brasil são os principais destaques, e no segundo grupo a noz pecã e a macadâmia. Outras espécies pouco conhecidas também são parte

da balança econômica, dentre elas a amêndoa de baru (*Dipteryx alata*), cumaru (*Dipteryx odorata*), babaçu (*Attalea speciosa*), tucum (*Bactris setosa*) e pequi (*Caryocar brasiliense*) (CONAB, 2018; IBGE, 2017). O segundo grupo são as nozes “exóticas” as quais foram introduzidas no país e são cultivadas comercialmente, das quais a noz pecã e a macadâmia destacam-se como principais. A Figura 2 apresenta o mercado de importação e exportação de nozes e castanhas no Brasil entre os anos de 2014 e 2018.

Figura 2 - Mercado de nozes e castanhas no Brasil 2014-2018 (em milhões de dólares US\$)



Fonte: (BRASIL, 2019)

No Brasil, o cultivo de castanhas e nozes é uma alternativa para diversificação da lavoura, inclusive em terrenos íngremes. Contudo, trata-se de um investimento de longo prazo, tendo em vista o tempo médio para o início de produção. Para o período entre 2014-2018 foi observado um aumento de 42% nas exportações e uma diminuição de 17% nas importações. O volume total de castanha de caju exportada em 2017/18 foi de 12.469,49 t totalizando US\$ 116,11 milhões de dólares, enquanto que a castanha do Brasil apresentou exportação de 14.932,94 t correspondendo a US\$ 59,07 milhões de dólares (MDIC, 2019).

Devido grande parte da produção nacional ainda ser proveniente do extrativismo, dados sistematizados quanto à área plantada e comercialização ainda são bastante escassos, principalmente para matrizes como a noz pecã e macadâmia. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), assim como a agência das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) agrupam a noz pecã e macadâmia como pertencentes ao grupo de nozes gerais (não especificadas), uma

vez que não se enquadram como commodities agrícolas e apresentam importância em nível regional. No Brasil, como fruto dos trabalhos da divisão de nozes e castanhas do Departamento do Agronegócio (Deagro) da Fiesp foi criada em dezembro de 2018 a Associação Brasileira de Nozes e Castanhas e Frutas Secas (ABNC). Esta Associação tem como objetivo de impulsionar o desenvolvimento da cadeia produtiva de nozes, castanhas e frutas secas de forma moderna, sustentável, competitiva e colaborativa.

## 2.2 NOZ PECÃ

Globalmente popular e valorizada por seus atributos sensoriais e nutricionais, a noz pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch), tem se consolidado entre as principais culturas vegetais do mundo, nos últimos 10 anos. Considerando a produção mundial das castanhas mais populares, a noz pecã atingiu um equivalente de mais de 124.000 toneladas métricas (base de grãos) no período 2017/2018, das quais 92% foram produzidas na América do Norte sendo os EUA e o México responsáveis por 51 e 41% da produção, respectivamente (INC, 2018).

Figura 3 – Maiores produtores mundiais de noz pecã no período 2017/18



Fonte: INC, (2018)

Nativa da América do norte, pertencente as planícies que perfazem a bacia do rio Mississippi, a noqueira-pecã é uma frutífera com distribuição predominante nas regiões temperadas, embora possa ser cultivada em regiões subtropicais (HAMANN *et al.*, 2018; SPARKS, 2005). Caracteriza-se botanicamente (Quadro 1) por ser uma espécie caducifólia, de porte alto atingindo cerca de 20 até 40 metros de altura e de grande longevidade produtiva

podendo durar por mais de cem anos. Normalmente, é cultivada em sistemas de monocultivo e também em regime de consórcio com algumas culturas e/ou ainda em sistemas agrossilvopastoril, gerando nozes de grande valor comercial (FRONZA *et al.*, 2018; HAMANN *et al.*, 2018). Martins *et al.* (2017) reportaram que o cultivo de noqueira-pecã apresenta um excelente custo-benefício, uma vez que, iniciada a produção de nozes, o pomar pode ser explorado economicamente durante 30 a 60 anos, com baixo custo de produção. A rentabilidade tem se tornado o maior incentivador ao cultivo.

Quadro 1 – Aspectos botânicos da Noz Pecã

Noz Pecã - <i>Carya illinoensis</i> (Wangenh.) K. Koch	
	
Taxonomia	Classe: Magnoliopsida Ordem: Fagales Família: Juglandaceae Gênero: <i>Carya</i> Nutt.
Sinônimos	<i>Carya oliviformis</i> (Michx.) Nutt.; <i>Carya pecan</i> (Marshall) Engl. & Graebn.; <i>Hicorius pecan</i> (Marshall).; <i>Juglans oliviformis</i> Michx. Britton.; Basionym: <i>Juglans illinoensis</i> Wangenh.; <i>Juglans pecan</i> Marshall.
Nomes Comuns	Inglês: Pecan; Francês: Pacanier; Alemão: Hickorynußbaum, Pekannuß, Pekannußbaum; Português (Brasil): Nogueira-Japonêsa, Noz-Japonêsa, Noz-Pecã, Nogueira-Pecã, Nogueira-Pecã, Pecã; Espanhol: Nogal Americano, Pecán, Pecana, Pecanero; Sueco: Pekanhickory; Chinês: Mei guo shan he tao; Russo: Černoj pekan.
Cultivares registrados no Brasil	Barton, Brooks, Caddo, Cape fear, Cherokee, Chetopa, Chickasaw, Choctaw, Clark, Curtis, Davis, Desirable, Elliot, Farley, Forkert, Giles, Gloria grande, Imperial, Jackson, Jenkins, Jubilee, Kiowa, Mahan, Major, Moneymaker, Moore, Oconee, Owens, Patrick, Pawnee, Peruque, Pitol 1, Pitol 2, Posey, Prilop of Lavaca, Shawnee, Shoshoni, Sioux, Stuart, Success, Summer e Woodroof.

Fonte: (GRIN-TAXONOMY, 2019; MAPA, 2019).

O cultivo da noz pecã tem sido destaque em países como EUA, México, África do Sul, e Austrália. Foi trazida ao Brasil por imigrantes americanos em meados do século XVIII, e passou a se fazer presente no cenário nacional agrícola nos últimos 50 anos. Sendo cultivada desde o Estado de Minas Gerais até a Região Sul e sua produção é crescente (POLETTTO *et al.*, 2015; RASEIRA, 1990; WAKELING *et al.*, 2001).

Áreas de maior altitude nos estados de São Paulo e de Minas Gerais oferecem boas condições de cultivo, contudo os estados da região sul (PR, SC e RS) são os que apresentam as melhores condições climáticas para o desenvolvimento da noqueira-pecã. Estima-se que haja atualmente entre 8 mil e 10 mil ha de noqueira-pecã no Brasil, sendo cerca de 42 cultivares registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, os quais são cultivados em sua maioria por agricultores de base familiar, que na média possuem propriedades que variam de 4 a 15 hectares. Os pomares comerciais, principalmente os com maiores extensões de área plantada, encontram-se no Estado do Rio Grande do Sul, com destaque para as regiões Central, do Vale do Taquari e Rio Pardo (FILIPPINI ALBA *et al.*, 2018; MAPA, 2019; MARTINS *et al.*, 2017; POLETTTO *et al.*, 2015; RASEIRA, 1990).

Além do fruto, produto principal, o crescente consumo da noz tem impulsionado a produção e comércio do óleo e coprodutos como a casca e a farinha desengordurada, produto resultante da prensagem da noz para extração do óleo. O processamento da noz pecã possibilita a agregação de valor a estes produtos com a vantagem de apresentar efeitos benéficos à saúde em função da sua composição conforme reportam Oro *et al.* (2009) e Salvador *et al.* (2016).

A procura por dietas baseadas no consumo de uma ampla variedade de vegetais (por exemplo, frutas, legumes, cereais não-processados, e nozes), com quantidades moderadas de proteína animal (preferivelmente peixes) e pobres em gordura saturada e trans, assim como na dieta mediterrânea, tem aumentado nos últimos anos. Granato *et al.* (2016) salientam que diversos ensaios *in vitro*, *in vivo* e clínicos evidenciam que o consumo moderado (diário) de frutas e outras fontes de compostos fenólicos aliado a uma dieta balanceada e a hábitos benéficos à saúde contribuem positivamente para os efeitos cardioprotetores, antitrombóticos, antioxidantes e anti-inflamatórios. e efeitos antitumorais. Zec e Glibetic (2018), ressaltam que o consumo regular de nozes está associado a redução da mortalidade por doença crônica e ao menor risco de acidente vascular cerebral através da modulação da função vascular. Além de afetar benéficamente os lipídios séricos, o estado de inflamação, o metabolismo da glicose e a função vascular além de não induzir ao ganho de peso dentre outros benefícios à saúde.

A noz pecã tem apresentado efeitos positivos em diversos estudos farmacológicos e clínicos os quais são associados ao seu perfil nutricional. Efeitos anti-hiperleptinemia, redução

do acúmulo de gordura e da peroxidação lipídica do fígado (DOMÍNGUEZ-AVILA *et al.*, 2015); antiploriferativo frente a células de carcinoma de bexiga HTB4, células epiteliais renal LLC-PK1, inibição da HepG2 e Caco-2 (DE LA ROSA *et al.*, 2014; YANG; LIU; HALIM, 2009); diminuição do risco para doença cardiovascular e cardiometabólica além da diminuição do risco de mortalidade por diabetes tipo 2 (DMT2) (MCKAY *et al.*, 2018), têm sido reportados na literatura.

### 2.2.1 Composição nutricional da noz pecã

As nozes são uma rica fonte de nutrientes, incluindo ácidos graxos monoinsaturados, polifenóis e outros fitoquímicos, os quais têm sido componentes regulares da dieta da humanidade, estando envolvidos em diversas funções biológicas.

A composição nutricional e de minerais da noz pecã e das principais nozes comercializadas mundialmente são apresentadas nas Tabelas 1.

Tabela 1 - Composição das principais nozes comercializadas mundialmente

Nutriente	Noz Pecã	Amêndoa	Noz	Castanha de Caju	Pistache	Avelã	Macadâmia	Castanha do Brasil
Umidade (g)	3,5	4,4	4,1	5,2	4,4	5,3	1,4	3,4
Energia (kcal)	691,0	579,0	654,0	553,0	560,0	628,0	718,0	659,0
Proteína (g)	9,2	21,2	15,2	18,2	20,2	15,0	7,9	14,3
Lipídios Totais (g)	72,0	49,9	65,2	43,9	45,3	60,8	75,8	67,1
Cinzas (g)	1,5	3,0	1,8	2,5	3,0	2,3	1,1	3,4
Carboidratos(g)	13,9	21,6	13,7	30,2	27,2	16,7	13,8	11,7
Fibra Dietética Total (g)	9,6	12,5	6,7	3,3	10,6	9,7	8,6	7,5
Açúcares, Totais (g)	4,0	4,4	2,6	5,9	7,7	4,3	4,6	2,3
Amido (g)	0,5	0,7	0,1	23,5	1,7	0,5	1,1	0,3
Minerais								
Ca (mg)	70,0	269,0	98,0	37,0	105,0	114,0	85,0	160,0
Fe (mg)	2,5	3,7	2,9	6,7	3,9	4,7	3,7	2,4
Mg (mg)	121,0	270,0	158,0	292,0	121,0	163,0	130,0	376,0
P (mg)	277,0	481,0	346,0	593,0	490,0	290,0	188,0	725,0
K (mg)	410,0	733,0	441,0	660,0	1,0	680,0	368,0	659,0
Na (mg)	0,0	1,0	2,0	12,0	1,0	0,0	5,0	3,0
Zn (mg)	4,5	3,1	3,1	5,8	2,2	2,5	1,3	4,1
Cu (mg)	1,2	1,0	1,6	2,2	1,3	1,7	0,8	1,7
Mn (mg)	4,5	2,2	3,4	1,7	1,2	6,2	4,1	1,2
Se (µg)	3,8	4,1	4,9	19,9	7,0	2,4	3,6	1917,0
F <sup>-2</sup> (µg)	10,0	-	-	-	3,4	-	-	-

\*Valores expressos em g, mg, µg ou Kcal 100 g<sup>-1</sup>.  
Fonte: USDA, (2019).

De acordo com o bancos de dados de composição de alimentos do Serviço de Pesquisa Agrícola do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, USDA (2019), observa-se que a noz pecã fornece uma média de 691,7 kcal 100 g<sup>-1</sup>. O teor de óleo nas nozes varia de 45 a 75% sendo a macadâmia (75,8%) e a pecã (72%) as matrizes com maior teor lipídico na composição. Além disto, a noz pecã apresenta quantidades importantes de carboidratos, proteínas e fibra dietética. O teor de açúcares totais corresponde a 4,0 g 100 g<sup>-1</sup>, sendo a sacarose a forma principal com um total de 3,9 g 100 g<sup>-1</sup>.

De acordo com Buthelezi *et al.*, (2019) e Wang *et al.* (2014), os valores de umidade são importantes para a qualidade das nozes. No entanto, altos teores de umidade durante a colheita, processamento ou no armazenamento pós-colheita catalisam o crescimento de microbiano, bem como à oxidação lipídica que resulta em rancidez. Buthelezi *et al.* (2019) ainda ressaltam que as práticas de colheita podem levar a uma grande variabilidade nos parâmetros de qualidade, tais como nível de maturidade, teor de umidade e danos causados por insetos dentre outros.

As nozes são ricas em micronutrientes como Ca, Fe, Mg, P, K, Mn e Zn (Tabela 1) que são indispensáveis tanto para manutenção da saúde como para a prevenção ou tratamento de doenças. Em especial, a noz pecã apresenta-se como uma fonte considerável de Mg e Mn (ROS, 2010; USDA, 2019). O Mg desempenha um importante papel fisiológico, particularmente no cérebro, coração e na formação e manutenção óssea onde estão presentes 50-60% do Mg do corpo, além de estar envolvido em mais de 600 reações enzimáticas, incluindo metabolismo energético e síntese de proteínas (NOSRATPOUR; JAFARI, 2019; REDDY *et al.*, 2018). Quanto ao Mn, Aschner *et al.* (2007) reportam que o mesmo atua no funcionamento de uma grande variedade de processos fisiológicos. Desempenhando papel essencial como cofator de várias metaloenzimas, incluindo a superóxido dismutase, envolvidas no metabolismo de aminoácidos, lipídios, proteínas e carboidratos. Além de possuir uma notável atuação no metabolismo do ferro (ASCHNER *et al.*, 2007; GHARIBZAHEDI; JAFARI, 2017; MICHALKE; FERNSEBNER, 2014). Cordain *et al.* (2005) destacam que o baixo consumo de Na, juntamente a uma alta ingestão de Ca, Mg e K, está associado à proteção contra a desmineralização óssea, hipertensão arterial, resistência à insulina e risco cardiovascular.

Dentre os nutrientes, os lipídios merecem lugar de destaque no que se refere a nozes. Elas apresentam baixos teores em ácidos graxos saturados, sendo ricas em ácidos graxos insaturados, especialmente os monoinsaturados e em uma menor proporção os poliinsaturados. Contudo, o elevado teor de ácidos graxos insaturados tornam as nozes mais propensas a rancidez oxidativa, principalmente quando descascadas (SHAHIDI; JOHN, 2010, 2013).

A composição em ácidos graxos da noz pecã e das principais nozes comercializadas mundialmente são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos das principais nozes comercializadas mundialmente

Composição em Ácidos Graxos (%)	Noz Pecã	Amêndoa	Noz	Castanha de Caju	Pistache	Avelã	Macadâmia	Castanha do Brasil
14:0	-	-	0-0,01	-	0-0,6	0,1-0,4	0,5-1	0,6-1,79
16:0	3,3-11,3	6-8,6	4-8,1	9-14	8-13	1,9-4,0	8-10,1	13,55-16
16:1	0,1-0,2	0,4-1,9	0-0,2	0,3-0,4	0,5-1,4	-	18,3-29,3	0,3
17:0	-	-	-	0,1-0,2	-	-	-	-
18:0	0,9-6	0,4-1,4	0-3,7	6,3-11,6	0,5-2,0	0,3-0,8	2-6,2	2,58-10,4
18:1 9c	48,7-77,8	58,4-80,8	14-30	57,3-65,1	61,7-69,6	37,2-41,1	46,2-55,4	41,2-55,64
18:1 11c	-	-	0-1,6	-	-	-	4,6	-
18:2 9c, 12c	15,8-40	15,6-18,6	47-83	15,6-18,6	17-31	5,6-12	2-3	30-47
18:3 indefinido	0-3	-	3-16	tr-0,2	0,1-0,4	0,1	-	-
C20:0	0,1-0,2	-	0-0,1	0,3-0,8	0-0,3	0,8-1,5	2-3,7	0,3
20:1 5c	0,2-0,3	-	-	-	-	9,7	-	-
20:1 11c	-	-	0-0,6	-	0-0,4	1,2-10,5	1,7-2,4	-
C22:0	0,1-0,2	-	0,1	-	-	0,9-2,2	0,8	-
22:1	-	-	-	-	-	9,5	0,3	-
24:0	-	-	0,5	-	-	0-0,5	0,5	-
24:1 15c	-	-	-	-	-	0-0,8	-	-
Totais (g)								
Saturada	6,18	3,88	6,13	8,33	5,44	4,46	12,06	16,15
Monoinsaturada	40,80	32,16	8,93	25,46	23,32	45,65	58,88	23,02
Poliinsaturada	21,61	12,21	47,17	8,39	13,46	7,92	1,50	24,13

Fonte: (FIRESTONE, 2013; USDA, 2019)

O principal ácido graxo monoinsaturado da noz pecã é o ácido oleico (C18:19c) que represente entre 48,7 e 77,8 %. Entre os ácidos graxos poli-insaturados, o ácido linoleico (C18:2 9c,12c) representa entre 15,8-40 % (ALASALVAR; SHAHIDI, 2009; ATANASOV *et al.*, 2018; ROS, 2010; ZEC; GLIBETIC, 2018). Entre os lipídios da noz pecã estão os fitoesteróis que representam entre 1000 a 2900 mg kg<sup>-1</sup>. O β-sitosterol (81 a 93 %) e o campesterol (3,5 a 4,5 %) são os principais fitoesteróis da noz pecã que apresenta também teores reduzidos de estigmasterol (1 a 2 %), D7-estigmasterol (0,2 a 0,6), D5-avenasterol (1 a 8 %) e D7-Avenasterol (0,2 a 0,4%) (0,2 a 0,4%) (FIRESTONE, 2013). É reportado um teor de tocoferóis totais de 88 a 420 mg kg<sup>-1</sup> sendo disposto principalmente pelo γ-tocoferol (20-182.81 mg kg<sup>-1</sup>) além do δ-tocoferol (0-79 mg kg<sup>-1</sup>) (FIRESTONE, 2013; ROS, 2010; USDA, 2019).

Stuetz, Schlörmann e Gleis, (2017) salientam que, as nozes exibem notáveis concentrações de vitaminas do complexo B dentre as quais estão a tiamina (B1), riboflavina (B2) e piridoxina

(B6). A pecã apresenta quantidades consideráveis vitamina A (56 UI), vitaminas do complexo B dentre elas 0,660 mg 100 g<sup>-1</sup> de tiamina, 0,130 mg 100 g<sup>-1</sup> de riboflavina, 1,167 mg 100 g<sup>-1</sup> de niacina, 0,210 mg 100 g<sup>-1</sup> de piridoxina além de 22 µg mg 100 g<sup>-1</sup> de folato e 40,5 mg 100 g<sup>-1</sup> de colina. Também compõem a vitamina C (1,1 mg 100 g<sup>-1</sup>) e a vitamina E (50–370 mg kg<sup>-1</sup>). Dentre os componentes minoritários (fenólicos) da noz pecã, se destacam as antocianidinas (18,0 mg 100 g<sup>-1</sup>), catequina (7,2 mg 100 g<sup>-1</sup>), epigallocatequina (5,6 mg 100 g<sup>-1</sup>), epicatequina (0,8 mg 100 g<sup>-1</sup>), epigallocatequina 3-galato (2,3 mg 100 g<sup>-1</sup>) e as proantocianidinas (101,4 mg 100 g<sup>-1</sup>) (USDA, 2019). Estes compostos estão diretamente relacionados ao perfil antioxidante, estando estes, associados a inúmeros benefícios relacionados à saúde (CHANG *et al.*, 2016; SHAHIDI; JOHN, 2010, 2013; TAŞ; GÖKMEN, 2017; ZEC; GLIBETIC, 2018).

### 2.3 ANTIOXIDANTES E MECANISMO DE AÇÃO

Átomos, moléculas ou íons com elétrons desemparelhados, as espécies reativas ou radicais livres, são altamente instáveis e ativas para reações químicas com outras moléculas. Eles derivam de três elementos: oxigênio, nitrogênio e enxofre, criando as espécies reativas de oxigênio (EROs), nitrogênio (ERNs) e enxofre (EREs). Esses compostos são produzidos como uma parte normal do metabolismo celular, além de terem sua produção catalisada por fatores externos o fumo, poluentes ambientais, radiação, drogas, pesticidas, solventes industriais e ozônio (CAROCHO; FERREIRA, 2013; MIROŃCZUK-CHODAKOWSKA *et al.*, 2018). O estresse oxidativo é o desequilíbrio entre a taxa de formação excessiva de radicais livres e a capacidade antioxidante do sistema biológico, o qual tende a favorecer o primeiro. As espécies reativas têm como principais alvos as proteínas, DNA (ácido desoxirribonucleico) e moléculas de RNA (ácido ribonucleico), açúcares e lipídios. Como consequência ocorrem danos a várias estruturas celulares, resultando no desenvolvimento ou potencialização de diversos tipos de doenças, distúrbios crônicos, problemas cardiovasculares, diabetes, câncer entre outros (CAROCHO; FERREIRA, 2013; MIROŃCZUK-CHODAKOWSKA *et al.*, 2018; MISHRA *et al.*, 2015; SIES, 2007; VALKO *et al.*, 2007).

Deste modo, faz-se necessária uma atenção especial para as espécies reativas de oxigênio, EROs radicalares como: hidroxila (HO•), superóxido (O<sub>2</sub>•-), peroxila (ROO•) e alcoxila (RO•); quanto não-radicalares como: oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e ácido hipocloroso, bem como as espécies reativas de nitrogênio ERNs, óxido nítrico (NO•), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>), nitritos (NO<sub>2</sub>-), nitratos (NO<sub>3</sub>-) e peroxinitritos (ONOO-). Estas

espécies reativas atuam constantemente no organismo humano, e o aumento da sua de atividades se dá em função dos processos de oxidação (APAK *et al.*, 2013; CAROCHO; FERREIRA, 2013; CRAFT *et al.*, 2012; VALKO *et al.*, 2007).

Nos alimentos a oxidação dos lipídios pode ocorrer por meio da auto-oxidação, foto-oxidação, oxidação térmica e oxidação enzimática, nas quais diversas espécies reativas podem agir como intermediárias. A oxidação lipídica em matrizes alimentícias é associada ao processo de degradação da qualidade sensorial e nutricional, representando um desafio para a preservação da qualidade alimentar. Na auto-oxidação, que ocorre com os lipídios insaturados, um radical livre é formado devido a reação do oxigênio com o carbono adjacente a dupla ligação que perde um hidrogênio. de lipídios poliinsaturados. Nesta via, um radical livre é formado devido à exposição aos fatores pró-oxidantes (luz, calor, metais, pigmentos dentre outros), iniciando, assim, uma reação em cadeia que se propaga com a formação de mais radicais livres até a etapa de terminação, onde há a formação de produtos estáveis ou não reativos. Este esquema de reações encontra-se mostrado abaixo:

**Iniciação:**



**Propagação:**



**Ramificação Degenerada:**



**Terminação:**



Os produtos primários da oxidação lipídica são os hidroperóxidos, moléculas instáveis que rapidamente se decompõem em diversos compostos como aldeídos, cetonas, álcoois e

hidrocarbonetos, responsáveis pela alteração negativa dos odores e sabores de alimentos ricos em lipídios (LEOPOLDINI *et al.*, 2011).

Shahidi e Zhong, (2015) ressaltam que dentre os muitos métodos utilizados para controlar a oxidação lipídica, o uso de antioxidantes é o meio mais eficaz, conveniente e econômico. Em alimentos, os antioxidantes são utilizados para estabilização dos lipídios, assim, evitar/retardar a deterioração da qualidade dos produtos. Os antioxidantes também são usados em áreas relacionadas com a saúde para a redução do risco de doenças e promoção de saúde devido à sua capacidade de proteger o corpo contra os danos oxidativos. Conforme reportado por Apak *et al.* (2016) os compostos antioxidantes (*in vivo*) são substâncias naturais ou sintéticas que podem prevenir ou retardar o dano celular oxidativo provocado por agentes oxidantes fisiológicos. Entre os antioxidantes naturais presentes na maioria dos vegetais que apresentam atividade antioxidante *in vivo* estão os compostos fenólicos. Para entender tais propriedades, é necessário primeiramente conhecer os fenólicos e seu mecanismo de ação para promoção da atividade antioxidantes fenólicos.

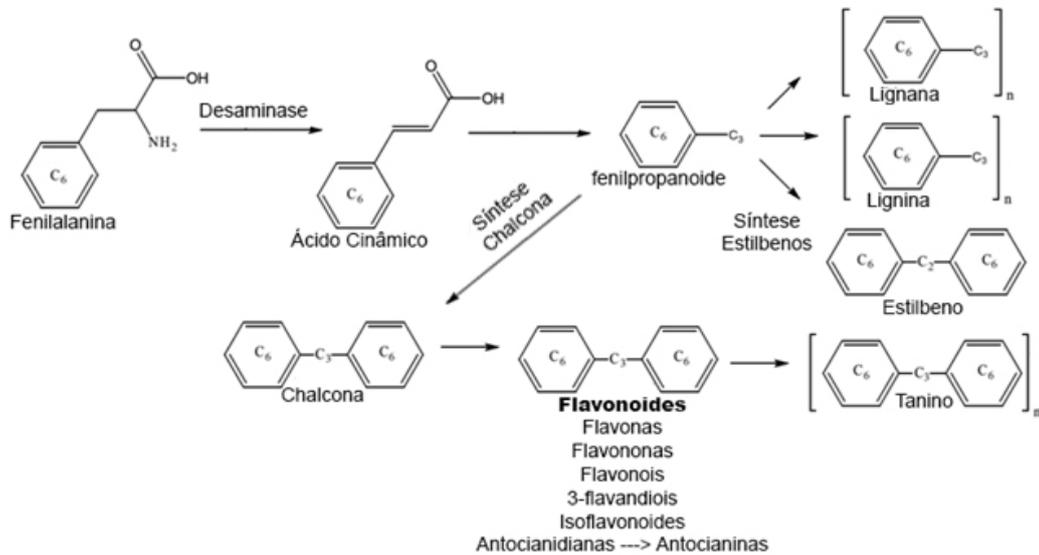
#### 2.4 COMPOSTOS FENÓLICOS E SEU MECANISMO DE AÇÃO ANTIOXIDANTE

Amplamente distribuídos na natureza com mais de 8 mil estruturas já relatadas, os compostos fenólicos constituem um dos principais grupos de componentes dietéticos não essenciais produzidos pelas plantas como metabólitos secundários em condições normais e de estresse (OROIAN; ESCRICHE, 2015; RODRÍGUEZ-PÉREZ; SEGURA-CARRETERO; DEL MAR CONTRERAS, 2017). São sintetizados pelas rotas metabólicas via chiquimato, via mevalonato ou vias mistas (RODRÍGUEZ-PÉREZ; SEGURA-CARRETERO; DEL MAR CONTRERAS, 2017). Sua biossíntese é derivada da fenilalanina, a qual é desaminada a ácido cinâmico e à tirosina partindo então para via fenilpropanol. Por conseguinte, um ou mais grupos hidroxila são adicionados ao anel fenólico formando os diferentes tipos de fenóis, apresentando como estrutura base a unidade fenilpropanóide C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> (GRANATO *et al.*, 2016; HOLLMAN, 2001).

A estrutura dos compostos fenólicos é caracterizada por possuir um ou mais anéis benzênicos com um ou mais grupos hidroxila, sendo os grupamentos metil, metoxil, amino e monossacarídeos os principais substituintes. Entre as principais famílias de compostos fenólicos encontram-se os flavonoides (isoflavonóides, antocianidinas, flavanóis, flavonóis, flavanonas e flavonas) e não-flavonoides (ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos,

estilbenoides, lignóides e cumarinas), sendo os ácidos fenólicos os mais representativos da dieta. (CRAFT *et al.*, 2012; HOLLMAN, 2001; RODRÍGUEZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Figura 4 – Biossíntese dos compostos fenólicos.



Fonte: Adaptado de Craft *et al.* (2012)

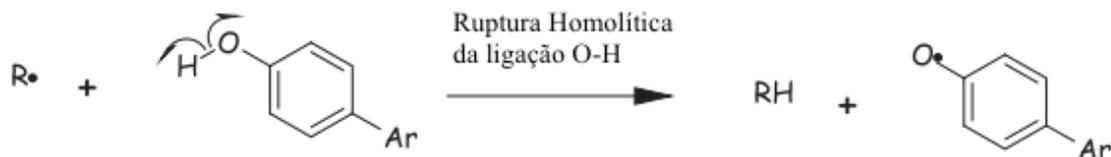
Representando a maior classe de compostos fenólicos, os flavonoides (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), apresentam estrutura básica composta de dois anéis aromáticos, o anel A (derivado da via metabólica do acetato/malonato) e anel B (derivado da via metabólica do chiquimato), ligados por uma ponte de três átomos de carbono, usualmente na forma de anel heterocíclico. Estes compostos são divididos em diferentes grupos, dependendo do grau de oxidação do anel C na posição 4, do padrão de hidroxilação e da substituição na posição C<sub>3</sub>. (CRAFT *et al.*, 2012; PLAZA *et al.*, 2014).

Os antioxidantes fenólicos, atuam por diferentes mecanismos, o principal consiste em interromper a cadeia de propagação da auto-oxidação, reagindo com os radicais peroxil para inibição/retardamento da produção espécies reativas (SHAHIDI; JOHN, 2010, 2013). As conformações e mudanças estruturais como posicionamento dos grupamentos OH, metilação, acilação, hidroxilação, glicosilação dentre outras, podem afetar não apenas as propriedades antioxidantes, mas também a estabilidade e a solubilidade dos compostos. Assim, a atuação antioxidante dos compostos fenólicos pode ocorrer basicamente por meio de três mecanismos. No primeiro deles, o antioxidante (ArOH) atuam doando um átomo de hidrogênio para radicais livres (R\*), através da ruptura homolítica da ligação O-H, como mostrado em [9] (CAROCHO e FERREIRA, 2013; LEOPOLDINI *et al.*, 2004; LEOPOLDINI *et al.*, 2011).



Após esta transferência, formam-se espécies não-reativas (RH) e um radical oxidado (ArO•). A eficiência do antioxidante ArOH depende da estabilidade do radical ArO•, que por sua vez é determinado pelo número de ligações de hidrogênio, conjugação e efeitos da ressonância. A entalpia de dissociação de ligações, das ligações O – H, é um parâmetro importante para avaliar a ação antioxidante, pois quanto mais fraca a ligação OH mais fácil será a dissociação da ligação O – H e a reação de inativação dos radicais livres (APAK *et al.*, 2016; LEOPOLDINI *et al.*, 2004; LEOPOLDINI *et al.*, 2011). Tal mecanismo é explicado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo de transferência do átomo de hidrogênio



Fonte: Adaptado de Leopoldini, Russo e Toscano, (2011).

Em outro mecanismo ocorre a transferência de elétrons para reduzir as espécies reativas R\* [10], metais pró-oxidantes e carbonilas. Sendo este mecanismo dependente do pH do meio reacional (APAK *et al.*, 2016; HUANG; OU; PRIOR, 2005).



Assim, a espécie R<sup>-</sup>, por ficar com um número par de elétrons após a doação, é energeticamente estável. Além disso, o radical catiônico ArOH<sup>+</sup> também é uma espécie pouco reativa (CAROCHO; FERREIRA, 2013; LEOPOLDINI *et al.*, 2004; LEOPOLDINI *et al.*, 2011). Este mecanismo é mostrado na Figura 6. Prior *et al.* (2005) destacam que os mecanismos de transferência de átomos de hidrogênio e transferência de elétrons também podem ocorrer em conjunto.

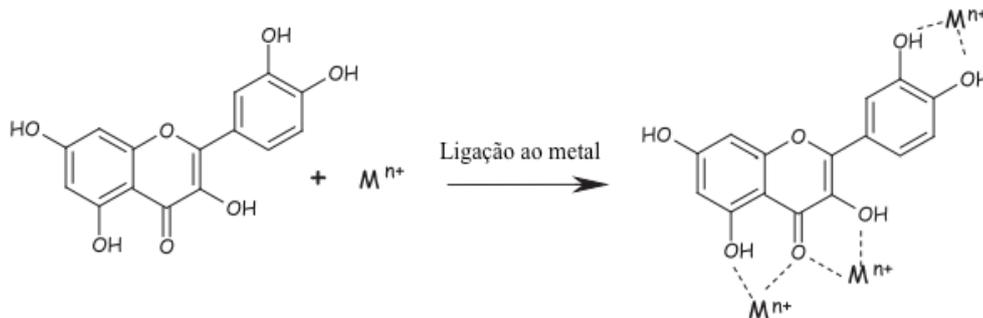
Figura 6 - Mecanismo de transferência de um elétron



Fonte: Adaptado de Leopoldini *et al.* (2011).

O terceiro mecanismo baseia-se na capacidade dos compostos fenólicos se ligarem a íons metálicos de transição (quelação de metais), por meio da complexação ou inativação dos íons metálicos, principalmente do cobre (II) e ferro (III). Como estes íons são catalizadores das reações de oxidação, os compostos fenólicos atuam como antioxidantes secundários retardando a formação de radicais livres através da inativação destes íons metálicos (Figura 7) (APAK *et al.*, 2016; BROWN *et al.*, 1998; CRAFT *et al.*, 2012; VAN ACKER *et al.*, 1996).

Figura 7 - Mecanismo de ligação a metais de transição.



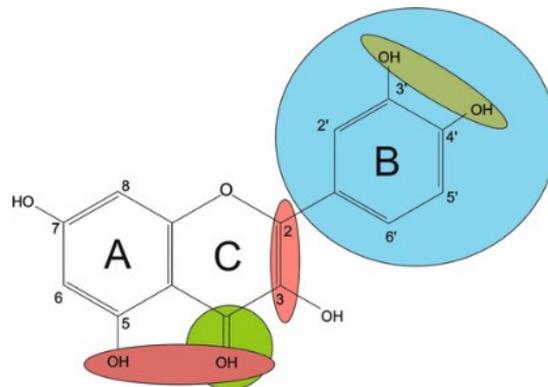
Fonte: Adaptado de Leopoldini, Russo e Toscano, (2011).

Apak *et al.* (2016), Plaza *et al.* (2014) e Pulido *et al.* (2000) ressaltam que a remoção de espécies reativas está associada aos grupos funcionais presentes na estrutura da molécula (Figura 8). A capacidade antioxidante é potencializada em função da:

- a) a presença de um grupo OH na posição 3' e 4' no anel B da estrutura catecol. Sendo importante na doação de átomos de hidrogênio e conferindo maior estabilidade à estrutura além de participar da deslocalização de elétrons. Ali, Almagribi e Al-Rashidi, (2016) e PLAZA *et al.* (2014) ressaltam que a presença de uma estrutura pirogalol (grupos OH nas posições 3', 4' e 5' no anel B) aumenta a possibilidade de estabilização do radical livre gerado no meio, apresentando também maior capacidade antioxidante em comparação a estrutura catecol;

- b) a presença de uma dupla ligação entre as posições 2 e 3 juntamente a um grupo OH na posição 4 do anel heterocíclico C, auxilia na promoção da deslocalização de elétrons do anel B enquanto a ligação dupla combinada com a função OH na posição 4 também contribui para a capacidade antioxidante;
- c) a presença de grupos OH nas posições 3 e 5 no anel A, juntamente a uma OH na posição 4 no anel C, também relacionada a uma maior promoção da capacidade antioxidante.

Figura 8 – Principais grupos funcionais associados ao aumento da capacidade antioxidante nos flavonoides.



Fonte: (APAK *et al.*, 2016).

Alguns antioxidantes podem apresentar um carácter pró-oxidante dependendo da concentração e do ambiente no qual estão presentes, especialmente quando em presença de alguns metais de transição, como cobre, ferro e zinco (APAK *et al.*, 2016; CAROCHO; FERREIRA, 2013; VALKO *et al.*, 2007). Um pró-oxidante pode não ter um grande potencial de redução por si só, mas pode induzir danos oxidativos a vários alvos biológicos, como DNA (por exemplo, modificação de base nucleica e quebras de fita simples / dupla), lipídios (por exemplo, mudanças estruturais na composição de ácidos graxos e peroxidação lipídica) e proteínas (por exemplo, carbonilação de proteínas e oxidação de certas porções de aminoácidos). Por exemplo, íons de metal de transição em seus estados de oxidação mais baixos não são espécies oxidantes por si só, mas podem induzir a geração de EROs / ERNs com peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular, agindo assim como pró-oxidantes (APAK *et al.*, 2016).

É importante frisar que os antioxidantes não possuem alta eficiência retardando reações de oxidação já em curso, devendo, dessa forma, serem adicionados em alimentos antes que estas reações ocorram. Para que sua utilização em produtos alimentícios seja viável, a substância que irá atuar como antioxidante necessita cumprir alguns pré-requisitos, como a

ausência de toxicidade, efetividade a baixas concentrações, estabilidade ao processamento térmico, ausência de cor, sabor e odor, facilidade de incorporação, baixo custo e boa solubilidade na matriz onde está sendo aplicado (TRIPOLI *et al.*, 2005). Portanto, a adição de antioxidantes nos alimentos, além de prevenir e/ou retardar a sua degradação, também é uma forma de aumentar a quantidade destas substâncias no organismo, protegendo-o contra os danos causados pela oxidação (APAK *et al.*, 2013; SHAHIDI; ZHONG, 2015; VALKO *et al.*, 2007).

## 2.5 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FITOQUÍMICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Durante as últimas décadas muitos estudos sobre antioxidantes e seus potenciais efeitos sobre a saúde foram publicados. Contudo, não existe até o momento um procedimento *in vitro* padrão para determinar a atividade antioxidante (AOAC, 2013; APAK *et al.*, 2013). Os métodos de estimativa do conteúdo de fenólicos total utilizando ensaios colorimétricos também são repletos de prós e contras como destacam os estudos de Granato *et al.* (2016) e Harnly, (2017), de modo que nenhum é capaz de produzir resultados consistentes e indubitáveis.

Os resultados publicados até agora são conflitantes e difíceis de comparar entre si, enquanto que as informações sobre a biodisponibilidade e metabolismo desses compostos são complexas e ainda representam um desafio para os pesquisadores (CAROCHO; FERREIRA, 2013; HOLLMAN, 2001; SHAHIDI; ZHONG, 2015). Contudo, os métodos colorimétricos *in vitro* para determinação da atividade antioxidantes bem como da estimativa do conteúdo fenólico apesar de sua natureza imperfeita, não podem ser descartados. Os métodos colorimétricos podem ser de grande utilidade quando usados como modo de triagem, sendo importantes para caracterizar as matrizes vegetais além de fornecer uma ideia do conteúdo fenólico. Quando usados de maneira correta e/ou acompanhados de testes avançados e/ou testes *in vivo*, os métodos colorimétricos exercem papel importante no controle de qualidade de produtos naturais e alimentos, na estimativa do impacto do processamento, na avaliação da eficiências e eficácia de diferentes técnicas e parâmetros de extração, dentre outras aplicações (GRANATO *et al.*, 2016; GRANATO *et al.*, 2018).

Periódicos de grande expressão como *Journal of Food Composition and Analysis* e *Food Chemistry* já divulgaram em seus editoriais que publicações baseadas exclusivamente em métodos colorimétricos (incluindo o ensaio de Folin-Ciocalteu) não são mais aceitáveis. Métodos como como a cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massas (LC-MS) ou

a cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial (UHPLC-MS/MS) permitem a análise do perfil de compostos fenólicos.

A elevada atividade antioxidante *in vitro* não pode ser traduzida em “prevenção, tratamento ou cura” de doenças não transmissíveis em humanos. Sendo, portanto, necessários testes *in vivo* e estudos clínicos para atestar a funcionalidade dos alimentos.

## 2.6 BEBIDA VEGETAL

As bebidas à base de vegetais ou extrato hidrossolúvel vegetal, chamados popular e erroneamente de “leite vegetal”, são sistemas emulsionados contendo gotículas de óleo, partículas sólidas, proteínas e grânulos de amido, dispersos em uma fase aquosa. Neste sistema, a gordura do grão é dispersa numa fase aquosa, o restante dos componentes desempenha papéis diferentes na estabilidade do produto. O consumo de bebidas vegetais é frequentemente associado a uma dieta saudável, devido principalmente a composição em vitaminas, minerais, fibras e a isenção de colesterol (JESKE; ARENDT, 2018; ZAABOUL *et al.*, 2019). O processo de produção industrial de bebidas à base de vegetais envolve etapas onde o material da planta (fruto/semente: ex: noz e soja) é desidratado e moído e a farinha é embebida em água posteriormente ou é embebido por inteiro e posteriormente triturado. A pasta resultante é filtrada ou decantada, para remover os resíduos de moagem e material vegetal insolúvel. Então é padronizada e adicionada de outros ingredientes como óleo, aromatizantes, açúcar e estabilizante que podem ser aplicados ou não, dependendo do produto desejado. Dependendo da matriz e/ou dos passos de produção, as soluções podem ser suspensões ou emulsões coloidais, sendo o produto final de aparência próxima à do leite (JESKE; ARENDT, 2018).

As bebidas vegetais apresentam-se no mercado mundial como uma nova opção comercial, sendo considerado um setor promissor pelo instituto Grand View Research (GVR, 2019). O mercado movimentou em 2017, a quantia de US\$ 11,90 bilhões de dólares, sendo a soja o principal produto com cerca de 58,0% da demanda global. Outras matrizes como coco, arroz, castanha do Brasil, castanha de caju, amêndoa e misturas de diferentes matérias primas também são utilizadas na produção das bebidas vegetais. Devido à ausência de colesterol e lactose, bem como pelo seu potencial nutricional, as bebidas vegetais têm sido alvo do público vegetariano e vegano. Um público que também deve ser considerado são as pessoas com restrições como a hipolactasia, que é a intolerância à lactose. No Brasil, essa condição é bastante frequente, podendo atingir entre 46 a 67% da população. De acordo com a etnia pode atingir 57% dos brancos e mulatos, e 80% dos negros e 100% dos asiáticos adultos (CUNHA *et al.*,

2008; MATTAR; MAZO, 2010). Um relatório do Google em parceria com o Hospital Israelita Albert Einstein e outras instituições de saúde aponta que são diagnosticados mais de 2 milhões de casos de intolerância à lactose por ano no Brasil (GOOGLE LLC, 2019). Desta forma, a demanda por alimentos de origem vegetal, entre eles as bebidas vegetais, que são alternativas ao leite e seus derivados tende a aumentar cada vez mais. A transformação de extratos vegetais para a produção de alimentos similares aos derivados lácteos também tem sido explorada e apresenta resultados positivos no desenvolvimento de bebidas não-lácteas a partir de extratos de soja (LIU *et al.*, 2002), polpa de cacau (PUERARI *et al.*, 2013), e mel (FIORDA *et al.*, 2016)

## 2.7 PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO

Uma alternativa inovadora visando o aumento de componentes nas bebidas vegetais proveniente de oleaginosas seria por meio da concentração dos constituintes químicos (proteína, lipídios, vitaminas, entre outros) e fitoquímicos destas matérias primas empregando o processo de crioconcentração. Segundo Belén *et al.* (2012) este processo pode ser utilizado com o objetivo de promover a concentração de produtos alimentares líquidos, pelo congelamento e subsequente separação de uma parte da água congelada. Este processo preserva as propriedades sensoriais e os componentes termicamente sensíveis dos alimentos, pelo uso de baixas temperaturas. Sua aplicação só é possível porque no processo de crioconcentração a temperatura da solução ou dispersão aquosa é resfriada abaixo de seu ponto de congelamento até a solidificação completa da amostra líquida. A crioconcentração é considerada um fenômeno que ocorre durante o degelo de uma solução resultando em uma fase concentrada e outra na forma de gelo (BELÉN *et al.*, 2012; SÁNCHEZ *et al.*, 2010). Depois de congelada, a solução é descongelada e a fração concentrada é separada da fração de gelo por meio de um descongelamento gravitacional assistido ou não por outras técnicas para aumentar a eficiência de separação (PETZOLD *et al.*, 2016a). O diagrama do processo de crioconcentração em blocos com descongelamento gravitacional da bebida de noz pecã é apresentado na Figura 10 no item 3.6 de Material e Métodos.

Entre as vantagens do processo estão a baixa deterioração química pela diminuição da atividade enzimática e microbiológica e quase nenhuma perda de componentes voláteis na matéria prima (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2020). Esta tecnologia assegura maior qualidade do produto concentrado (AIDER *et al.*, 2009), proporcionando a remoção de água mais seletiva (AIDER *et al.*, 2009; ORELLANA-PALMA *et al.*, 2020). Assim, a fase concentrada proveniente da crioconcentração poderia ser capaz de aumentar as propriedades nutritivas da

bebida vegetal, já que esta particularidade é atribuída às baixas temperaturas empregadas, evitando a degradação de seus componentes. O uso da crioconcentração em alimentos líquidos torna possível a obtenção de produtos com maior qualidade nutricional e sensorial, além de evitar mudanças químicas e bioquímicas indesejáveis (AIDER; HALLEUX, 2009; SÁNCHEZ *et al.*, 2010; AULEDA *et al.*, 2011). Entretanto, para melhorar a eficiência do processo, Aider *et al* (2009) e Chabarov e Aider (2014) indicam que é necessário conhecer o impacto do comportamento das matérias primas a serem submetidas a este processo considerado emergente, prevendo assim as condições futuras necessárias para o seu emprego.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

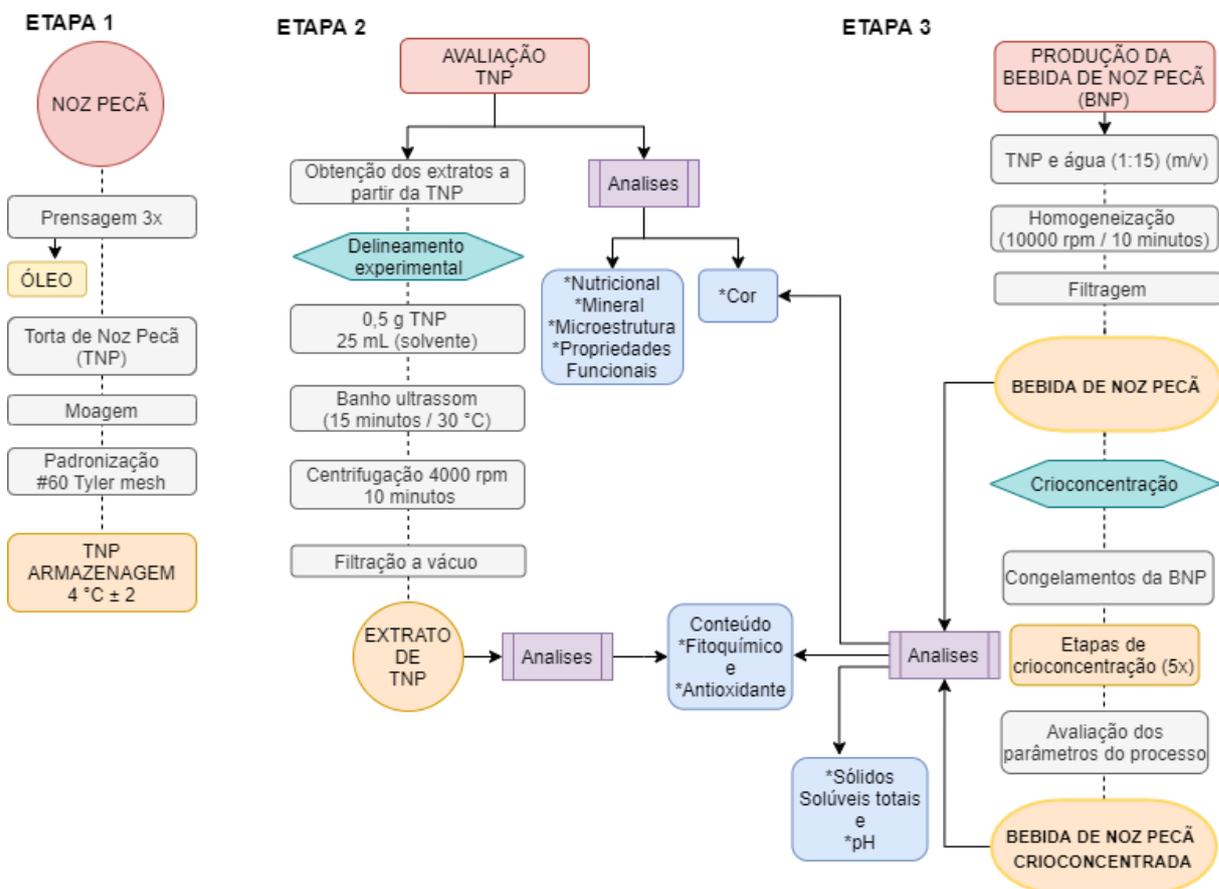
#### 3.1 AMOSTRAS

As amostras de noz pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch], da variedade Barton, provenientes da região de Cachoeira do Sul, RS, foram fornecidas pela empresa Divinut Indústria de Nozes Ltda, safra 18/19.

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 9 mostra o fluxograma resumido dos procedimentos experimentais para obtenção da torta de noz pecã (TNP); dos extratos (aquoso, alcoólico e acético) da torta de noz pecã; da bebida de noz pecã (BNP) e do processo de crioconcentração da BNP, e das análises realizadas em cada uma das etapas.

Figura 9 – Fluxograma das etapas e procedimentos experimentais do projeto.



Fonte: Autor

### 3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP)

A TNP foi obtida após a extração do óleo realizada em prensa hidráulica da marca Tecnal, modelo TE-098 (São Paulo, Brasil) a 25 °C e pressão máxima de 10 toneladas. Após uma sequência de 3 prensagens a TNP foi triturada em moinho analítico (Q298A, Quimis®, Diadema, Brasil) e padronizada a #60 Tyler mesh. Posteriormente, a TNP foi armazenada em recipientes de polietileno de baixa densidade em ambiente refrigerado (4 °C ± 2), sob atmosfera de nitrogênio até o momento das análises.

#### 3.3.1 Composição nutricional da torta de noz pecã

A determinação dos teores de umidade (925.09); cinzas (923.03); lipídios totais (920.85); proteína bruta (920.87) e fibra alimentar (991.43) foram realizadas conforme estabelecido pela *Association of Official Agricultural Chemists* (AOAC, 2005). Os carboidratos totais (CT) e o valor energético total (VET) foram estimados conforme a Eq 11 e 12

$$\text{CT (g 100 g}^{-1}\text{)} = 100 - (\text{g de lipídios} + \text{g de proteínas} + \text{g de cinza} + \text{g de fibra}) \quad \text{Eq 11}$$

$$\text{VET (Kcal)} = 4 * (\text{g de proteína} + \text{g de carboidratos}) + 9 * (\text{g de lipídios}) \quad \text{Eq 12}$$

#### 3.3.2 Minerais

Os micronutrientes minerais (Ca, Co, Zn, Mn, Mg, Cu e Fe) (mg 100 g<sup>-1</sup>) foram determinados por espectrometria de absorção atômica por chama (F-AAS) em equipamento modelo Analyst 200 (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, EUA), equipado com corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério e sistema de resolução ótica Echelle. Acetileno (pureza de 99.7%) foi utilizado como gás combustível para aquecer o sistema de atomização e como gás suporte foi utilizado ar comprimido. Todas as amostras foram calcinadas a 520 °C e as cinzas tratadas utilizando ácido clorídrico 8 mol L<sup>-1</sup>. As lâmpadas de catodo oco dos elementos pesquisados foram da marca Lumina (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, EUA). As amostras foram diluídas para interpolação na faixa linear de cada elemento. Os parâmetros analíticos e instrumentais foram ajustados para obtenção da melhor sensibilidade (Tabela 3).

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais da espectrometria de absorção atômica por chama

Determinação	Comprimento de onda (nm)	Faixa linear utilizada (mg kg <sup>-1</sup> )
Cálcio	422,67	1,0 - 5,00
Cobre	324,80	0,25 - 1,60
Cobalto	240,73	0,02 - 0,60
Zinco	213,86	0,10 - 1,50
Magnésio	285,21	0,10 - 0,30
Manganês	279,50	0,05 - 0,75
Ferro	248,30	0,50 - 3,00

Sódio e potássio (mg 100 g<sup>-1</sup>) foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão atômica (F-AES) a 589,0 e 710,0 nm, respectivamente. Para isso, as amostras foram calcinadas a 520°C e tratadas com ácido nítrico 4 mol L<sup>-1</sup>. As leituras foram realizadas utilizando fotômetro de chama Analyser, modelo 910M (São Paulo, Brasil). As curvas de calibração foram construídas na faixa de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.3.3 Cor

A cor foi avaliada como descrito por Pathare *et al.* (2013) utilizando um colorímetro Konica Minolta, model Chroma meter CR400 (Osaka, Japão) e os resultados expressos de acordo com os valores do sistema de cor CIELab International Commission on Illumination. Onde, L\* = luminosidade, a\* = coordenada vermelho / verde e b\* = coordenada amarela / azul. O Chroma, C\* (saturação ou intensidade da cor), e ângulo Hue, h\* foram obtidos por meio das seguintes equações:

$$\text{Chroma} = [(a^2 + b^2)^{1/2}] \quad \text{Eq 13}$$

$$\text{Hue} = [\text{arco tangente } (b/a)] \quad \text{Eq 14}$$

## 3.4 MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DA TORTA DE NOZ PECÃ

### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio (JEOL JSM 6390, Jeol Company, Tokyo, Japan). As amostras da torta de noz pecã foram fixadas em um suporte de alumínio com fita adesiva dupla-face, que posteriormente foi recoberta com ouro (Au). A avaliação foi realizada sob vácuo e 10 kV de aceleração de voltagem, as micrografias foram capturadas a 500, 1000 e 2000  $\times$ .

### 3.4.2 Propriedades funcionais da torta de noz-pecã

A capacidades de retenção de água (CRA) e/ou de óleo (CRO), foram realizadas conforme (TEIXEIRA *et al.*, 2018b). Para isso, em torno de 1,0 g de amostra (base seca) da TNP foi adicionada de 20 mL de óleo de soja ou água. A dispersão resultante foi agitada em vortex por 2 min e deixada em descanso por 30 min (a 25 °C), seguida de centrifugação a 5000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado e o tubo com sedimento pesado. A CRA e/ou CRO foram expressos como a quantidade de óleo/água retido por grama de amostra de farinha desengordurada.

Emulsões do tipo óleo:água foram preparadas por meio da dispersão de 25 % de óleo de soja em solução aquosa contendo 1% da farinha desengordurada, seguida de agitação usando um homogeneizador Ultraturrax® a 15000 rpm por 5 min. Todas as avaliações foram feitas imediatamente após a preparação da emulsão. Para avaliação da estabilidade da TNP por separação de fases, a emulsão foi transferidas para tubos Falcon, em três alíquotas de 10 mL, por conseguinte a fase precipitada (mL) foi mensurada nos tempos 0, 10, 20, 30, 60 e 120 min (TEIXEIRA *et al.*, 2018b).

Os índices de atividade emulsionante (IAE) e de estabilidade da emulsão (IEE) da TNP foram determinados conforme o método de Pearce e Kinsella, (1978) com pequenas modificações propostas por Zhang *et al.* (2015). Após preparo da emulsão foram coletados alíquotas de 50  $\mu$ L nos tempos 0 e 10 min, às quais foram adicionadas de 5 mL de solução 0.1 % (m/v) de dodecil sulfato de sódio (SDS). As absorbâncias no tempo 0 (A0), e no tempo de 10 min após a homogeneização (A10) foi registradas em  $\lambda = 500$  nm, sendo os valores utilizados no cálculo do IAE e do IEE conforme as seguintes equações:

$$\text{IAE (m}^2\text{/g)} = \frac{2 \times 2.303 \times A_0}{F \times C} \quad \text{Eq16}$$

$$\text{IEE (\%)} = \frac{A_{10} \times \Delta t}{\Delta A} \quad \text{Eq17}$$

Onde F é a fração volumétrica de óleo (0.25); A0 é a absorvância no tempo 0, e A10 no tempo 10 min após a homogeneização;  $\Delta t = 10$  min;  $\Delta A = A_0 - A_{10}$ .

Para a capacidade de formação de espuma, um volume de 25 mL de solução aquosa contendo 1 % (m/v) da TNP foi homogeneizada (homogeneizador Ultraturrax®) a 15.000 rpm por 3 min. A espuma e a solução obtida foram transferidas para uma proveta de vidro de 50 mL, sendo o volume da porção de espumas medido a 0 min para capacidade espumante (CE) e após 30 min de repouso para estabilidade da espuma (EE).

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A OBTENÇÃO DE EXTRATOS AQUOSO, ALCOÓLICO E ACÉTICO DA TNP ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Utilizou-se um planejamento de misturas simplex-centroid, modelo cúbico, composto de 10 ensaios para avaliar o efeito das combinações de três variáveis independentes (etanol, água e ácido acético) em função das variáveis de resposta: fenólicos totais, taninos condensados, DPPH, capacidade redutora total dos compostos hidrofílicos quanto lipofílicos (TRC). Os valores codificados e reais para os fatores estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz do delineamento de misturas simplex-centroid com níveis codificados e reais das variáveis.

Cod	Valores Codificados			Valores Reais (mL)		
	Etanol	Água	ácido Acético	Etanol	Água	Ácido Acético
A	1,0	0,0	0,0	25,00	0,00	0,00
B	0,0	1,0	0,0	0,00	25,00	0,00
C	0,0	0,0	1,0	0,00	0,00	25,00
D	0,5	0,5	0,0	12,50	12,50	0,00
E	0,5	0,0	0,5	12,50	0,00	12,50
F	0,0	0,5	0,5	0,00	12,50	12,50
G	0,33	0,33	0,33	8,33	8,33	8,34
H	0,667	0,167	0,167	16,66	4,17	4,17
I	0,167	0,667	0,167	4,17	16,66	4,17
J	0,167	0,167	0,667	4,17	4,17	16,66

### 3.6 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS A PARTIR DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP)

Para o preparo dos extratos utilizou-se 0,5 g de TNP previamente triturada e padronizada. As extrações foram realizadas sistema ultrassônico EGS-5HD de 40 kHz e 300 W (Enge Solutions, São Paulo, Brasil), por 15 minutos a 30 °C. As concentrações dos diferentes solventes variaram de acordo com delineamento apresentado na Tabela 4, totalizando um volume de 25 mL. Os extratos foram centrifugados 4000 rpm por 10 minutos (Daiki modelo 80-2B) e filtrados a vácuo em papel filtro quantitativo. Por fim o extrato resultante foi acondicionado em recipientes de polietileno, protegidos da luz e em ambiente refrigerado à 4 °C ± 2 até o momento das análises.

### 3.7 PRODUÇÃO DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (BNP)

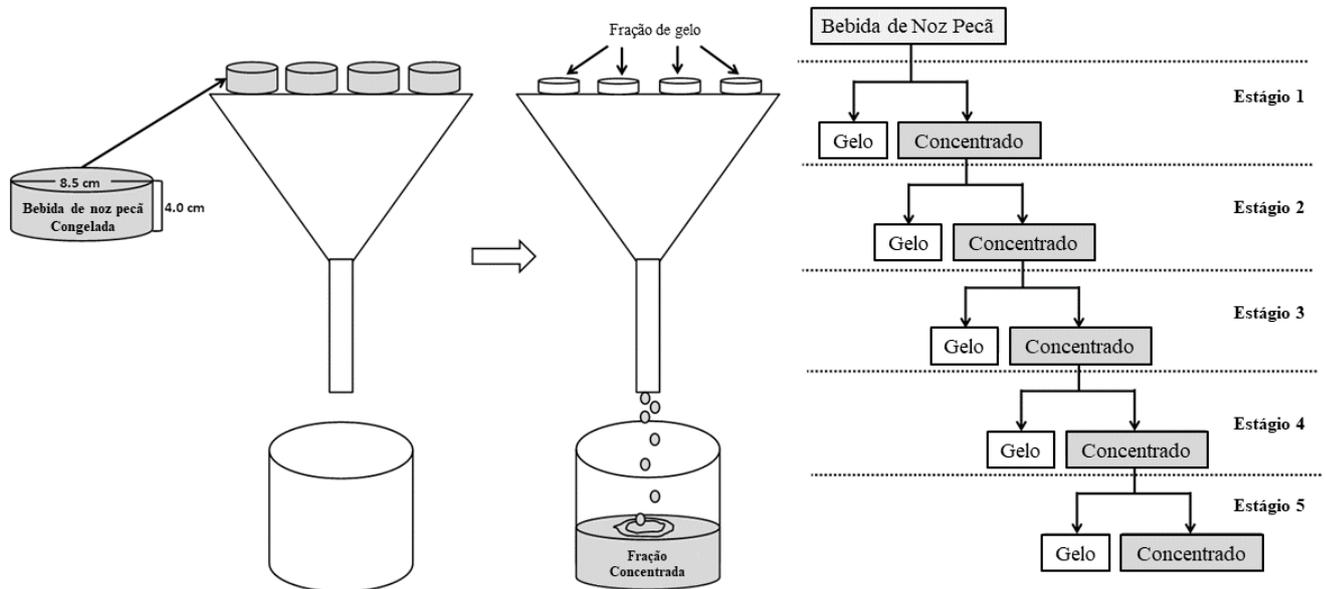
A BNP foi preparada a partir da TNP de acordo com o reportado por Gul *et al.* (2017), com modificações. A TNP previamente triturada e padronizada foi misturada em água na proporção 1:15 (m/v) perfazendo um volume final de 8.0 L. O processamento foi realizado sob proteção da luz a 25 °C e a homogeneização a 10000 rpm por 10 min em um Ultra-Turrax homogenizer T 25 Digital S32 IKA® (São Paulo, Brazil). A BPN foi então filtrada e armazenada em embalagens de polietileno de baixa densidade a 4.0 ± 2 ° C até o momento das análises.

### 3.8 CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS COM DESCONGELAMENTO GRAVITACIONAL

O procedimento experimental de crioconcentração em blocos com descongelamento gravitacional foi realizado conforme mostra a Figura 10. Primeiramente, os 8,0 L de BNP foram colocados em copos plásticos com diâmetro interno e altura de 8,5 cm e 4,0 cm (200 g), respectivamente. Por conseguinte, os recipientes com a BNP foram congelados em uma única batelada à temperatura de - 20 ± 1 °C, em um freezer estático (Electrolux, FE 18, São Carlos, Brasil) por congelamento indireto. Uma vez que o BNP inicial foi congelado, 50% do volume inicial foi descongelado em temperatura ambiente controlada (20 ± 2 ° C). O líquido descongelado constituiu no concentrado do primeiro estágio da crioconcentração (C1). Este concentrado também foi congelado e utilizado como solução de alimentação no segundo estágio (C2). No final do segundo estágio de concentração, 50% da solução congelada foi descongelada, coletada e congelada novamente. Este procedimento foi repetido no terceiro,

quarto e quinto estágios de concentração. A fração de gelo (I) remanescente de cada estágio da crioconcentração e uma alíquota de cada concentrado (C) foram submetidas à análise química.

Figura 10 - Diagrama do processo de crioconcentração em blocos com descongelamento gravitacional da bebida de noz pecã.



### 3.9 PARÂMETROS DO PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS COM DESCONGELAMENTO GRAVITACIONAL

#### 3.9.1 Rendimento do concentrado

O rendimento do concentrado (Y) do processo de crioconcentração em blocos foi calculado de acordo com Moreno *et al.* (2014), em relação ao conteúdo de fenólicos totais, usando a seguinte equação:

$$Y (\%) = \frac{C_f \times m_f}{E_i \times m_i} \times 100 \quad \text{Eq 18}$$

Onde  $C_f$  corresponde aos fenólicos totais ( $\text{mg AGE } 100 \text{ g}^{-1}$ ) no concentrado,  $E_i$  é o conteúdo de fenólicos totais da bebida de noz pecã (controle),  $m_f$  é a massa do concentrado (g), e  $m_i$  corresponde a massa da bebida de noz pecã inicial (controle) (g).

### 3.9.2 Eficiência do processo

A eficiência do processo (eff) é entendida como o aumento no teor de compostos fenólicos totais do concentrado em relação ao gelo, e foi calculada usando a seguinte equação:

$$\text{Eff (\%)} = \frac{C_f \times I_f}{C_f} \times 100 \quad \text{Eq 19}$$

Onde  $C_f$  representa o conteúdo de fenólicos totais (mg AGE 100 g<sup>-1</sup>) no concentrado e  $I_f$  é o conteúdo fenólico do gelo.

### 3.9.3 Fator de concentração

O fator de concentração (FC) de cada estágio do processo de crioconcentração foi obtido em função do aumento do conteúdo de fenólicos totais, sendo calculado pela seguinte equação:

$$\text{FC (\%)} = \frac{C_f}{E_i} \times 100 \quad \text{Eq 20}$$

Onde  $C_f$  corresponde ao conteúdo de fenólicos totais (mg AGE 100 g<sup>-1</sup>) do concentrado de cada estágio do processo de crioconcentração e  $E_i$  é o conteúdo de fenólicos totais (mg AGAE 100 g<sup>-1</sup>) da bebida de noz pecã inicial (controle).

### 3.9.4 Validação dos resultados da crioconcentração

Como reportado por Sánchez *et al.* (2011), um balanço de massa foi utilizado para validar os resultados experimentais. Deste modo, foi realizada uma comparação entre o balanço de massa e os dados teóricos em cada ciclo da crioconcentração em blocos, calculando a relação da a proporção de massa de gelo predita ( $W_{\text{pred}}$ ) (kg de gelo / kg de bebida), da seguinte equação:

$$W_{\text{pred}} = \frac{E_i - C_f}{I_i - C_f} \quad \text{Eq 21}$$

Onde  $E_i$  corresponde ao conteúdo de fenólicos totais (mg AGE 100 g<sup>-1</sup>) da bebida de noz pecã inicial (controle),  $C_f$  é o conteúdo de fenólicos totais do concentrado e  $I_f$  conteúdo de fenólicos totais do gelo.

O desvio entre os dados experimentais e teóricos foi expresso como raiz quadrada média (RMS), conforme descrito na seguinte equação:

$$RMS (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{w_{exp} - w_{pred}}{w_{exp}} \right)^2}{N}} \quad \text{Eq 22}$$

Onde  $w_{exp}$  e  $w_{pred}$  correspondem razão da massa de gelo experimental e predita, respectivamente, enquanto  $N$  é o número de repetições realizadas.

### 3.10 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANÁLISE DE COR DA BEBIBA DE NOZ PECÃ (BNP)

As análises físico-químicas da bebida de noz pecã, dos concentrados (C1, C2, C3, C4, C5) e do gelo (I1, I2, I3, I4, I5) foram realizadas de acordo com a Association of Official Analytical Chemicals (AOAC, 2005). O teor de sólidos totais (ST) (925.09) foi determinado por secagem das amostras até peso constante a  $105 \pm 2^\circ \text{C}$  por 24 h, e o resultado expresso em grama por 100 g. O pH (981.12) foi registrado à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ \text{C}$ ) utilizando um medidor PHS-3 BW, BEL, (Piracicaba, São Paulo, Brasil), previamente calibrado.

A cor da BNP foi avaliada como descrito no **item 3.2.3 (Cor)**, e os resultados expressos de acordo com os valores do sistema de cor CIELab. O browning index (BI) foi avaliado conforme reportado por Mohapatra *et al.* (2010), utilizando a equação 23 ; e a diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi calculada com a equação Eq 24:

$$BI = 100 \times \left( \frac{x - 0,31}{0,17} \right) \quad \text{Eq 23}$$

$$\text{onde, } x = \frac{(a^* + 1,75L^*)}{(5,645L^* + a^* - 3,012b^*)}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Eq 24}$$

### 3.11 DETERMINAÇÃO DOS FITOQUÍMICOS E DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DA TORTA DE NOZ PECÃ (TNP) E DA BEBIDA DE NOZ PECÃ (PNB)

#### 3.11.1 Fenólicos Totais

Os fenólicos totais na TNP foram estimados conforme o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) com adaptação para microplacas (GRANATO *et al.*, 2015). Foram adicionados 25  $\mu\text{L}$  de Folin-Ciocalteu (2,0 N) seguidos de 200  $\mu\text{L}$  de água ultrapura a 25  $\mu\text{L}$  de amostra. Após 5 minutos, 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,943  $\text{mol L}^{-1}$ ) foram adicionados ao complexo. A placa permaneceu no escuro a 25  $^\circ\text{C}$  por 60 min e a absorbância foi registrada em um leitor de microplacas (Spectramax Paradigm, Molecular Devices, San Jose-CA, USA) no comprimento de onda de  $\lambda = 725$  nm contra um branco (água ultrapura). O conteúdo de compostos fenólicos foi determinado a partir da curva padrão de ácido gálico e os dados foram expressos em mg de ácido gálico equivalente por 100 g ( $\text{mg AGE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

Os fenólicos totais da BNP foram estimados utilizando o método do Azul da Prússia (PRICE; BUTLER, 1977) com modificações (MARGRAF *et al.*, 2015). Em microplacas foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  de cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ ) juntamente a 100  $\mu\text{L}$  de TNP (1:10 em água ultrapura), deixando reagir por 2 minutos. Em seguida, foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  da solução de ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e a mesma foi agitada por 20 s seguido de 15 min a 25  $^\circ\text{C}$  no escuro. A absorbância foi registrada em  $\lambda = 725$  nm contra um branco (água ultrapura). O conteúdo de compostos fenólicos foi determinado a partir da curva padrão de ácido gálico e os dados foram expressos em mg de ácido gálico equivalente por 100 g ( $\text{mg AGE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

#### 3.11.2 Taninos Condensados

O conteúdo de Taninos, foi avaliado conforme ensaio de Vanilina (HORSZWALD; ANDLAUER, 2011). Em microplaca de 96 poços foram adicionados 25  $\mu\text{L}$  da amostra juntamente com 150  $\mu\text{L}$  da solução de vanilina 4% em metanol e 75  $\mu\text{L}$  de uma solução de ácido sulfúrico 32% em metanol. A placa permaneceu no escuro a 25  $^\circ\text{C}$  por 15 min em seguida a absorbância foi registrada em  $\lambda = 500$  nm, contra um branco (água ultrapura). O conteúdo de taninos condensados foi determinado a partir da curva padrão de catequina e os dados foram expressos em mg de catequina equivalente por 100 g ( $\text{mg CE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.11.3 Flavonóis

O conteúdo de flavonóis será estimado pela metodologia descrita por Yermakov (1987), com algumas modificações (GRANATO *et al.*, 2016). Foram adicionados 80  $\mu\text{L}$  da amostra em microplaca seguida de 80  $\mu\text{L}$  de solução etanólica de cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 2% e 120  $\mu\text{L}$  de acetato de sódio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) 50 g/L. A microplaca foi agitada por 20 s e permaneceu no escuro a 25 °C por 2,5 h em seguida a absorvância foi registrada em  $\lambda = 440$  nm. O conteúdo de flavonóis totais foi determinado a partir da curva padrão de quercetina e os dados foram expressos em mg de quercetina equivalente por 100 g ( $\text{mg QE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.11.4 Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP)

O poder antioxidante de redução do ferro (FRAP) foi realizada de acordo com Benzie e Strain (1996), adaptado para microplacas. A solução FRAP foi preparada a partir da junção de 2,5 mL da solução TPTZ ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) diluída com HCl ( $40 \text{ mmol L}^{-1}$ ), 2,5 mL de cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 25 mL de tampão de acetato de sódio  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,6). O experimento passou-se a 37 °C e sob condições ácidas (pH 3,6). Foram adicionados 20  $\mu\text{L}$  da amostra juntamente a 280  $\mu\text{L}$  de reagente de FRAP em uma microplaca. As amostras reagiram por 5 min a 37 °C, e em seguida a absorvância foi registrada em  $\lambda = 593$  nm. O poder de redução do ferro foi determinado a partir da curva padrão de ácido ascórbico e os dados foram expressos em mg de quercetina equivalente por 100 g ( $\text{mg AAE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.11.5 Capacidade antioxidante de redução do íon cúprico (CUPRAC)

A mensuração da atividade antioxidante pelo método CUPRAC foi realizada de acordo com Apak *et al.* (2007). Foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  da amostra juntamente a 1 mL de cloreto de cobre, 1 mL de neocuproína e 1 mL de acetato de amônia (pH 7,0). Transferiu-se 250  $\mu\text{L}$  da solução para microplacas de 96 poços a qual permaneceu no escuro por 30 min a 25 °C em seguida a absorvância foi registrada em  $\lambda = 450$  nm. O Capacidade redutora do íon cúprico foi determinado a partir da curva padrão de ácido ascórbico e os dados foram expressos em mg de quercetina equivalente por 100 g ( $\text{mg AAE } 100 \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.11.6 Capacidade redutora total (TRC)

A determinação da capacidade redutora total dos compostos hidrofílicos quanto lipofílicos foi realizada conforme método proposto por (BERKER *et al.*, 2013). Foram adicionados 75 µL do reagente de Folin-Ciocalteu, diluído em isobutanol 1:2 (v/v) juntamente a 50 µL da amostra. Após 2 min, 875 µL de uma solução de NaOH a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1,50 mL de água ultrapura foram adicionados ao tubo o qual foi agitado por 10 s. Após 20 min de reação, transferiu-se 250 µL de solução para microplacas e a absorbância registrada em  $\lambda = 665$  nm. O potencial redutor total foi determinado a partir de uma curva padrão de quercetina e os dados foram expressos em mg de quercetina equivalente por 100 g (mg QE 100 g<sup>-1</sup>).

### 3.11.7 Atividade antioxidante pelo método 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl (DPPH)

A determinação da atividade antioxidante pelo método 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl (DPPH) foi realizada segundo (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995). Uma alíquota de 40 µL da amostra juntamente a 260 µL de uma solução etanólica de DPPH 0,10 mM foram adicionadas a uma microplaca de 96 poços. A mistura permaneceu no escuro a 25 °C por 30 min e a absorbância foi registrada em  $\lambda = 517$  nm. A capacidade de captura do radical foi estimada pelo seu consumo no meio reacional e os resultados expressos em percentual de inibição, conforme a equação 25:

$$\% \text{ Inibição} = \left[ 1 - \left( \frac{A_{517} \text{ amostra}}{A_{517} \text{ branco}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Eq 25}$$

### 3.11.8 Inibição da peroxidação lipídica (IPL)

A atividade antioxidante *in vitro* utilizando sistemas químicos foi comparada a um método de base biológica que utiliza gema de ovo e avalia a inibição da peroxidação lipídica descritos por Daker *et al.* (2008), adaptado (MARGRAF *et al.*, 2016). Foram adicionados 50 µL de amostra juntamente a 500 µL de homogenato de gema (gema de ovo emulsificada com tampão fosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,4, na proporção de 25 g L<sup>-1</sup>) e 50 µL de sulfato ferroso 4 mmol L<sup>-1</sup>. Essa mistura permanecerá a 37 °C por 45 min em banho ultratermostático (modelo NT-281, Novatecnica<sup>®</sup>, Piracicaba, Brasil). Por conseguinte, foram adicionados 500 µL de ácido acético 20% (pH 3,5) e 1000 µL de uma solução de ácido tiobarbitúrico 0,67%. A

solução permaneceu a 95 °C por 30 min e a absorbância foi registrada em  $\lambda = 532$  nm. A inibição da lipoperoxidação foi expressa em percentual de inibição, utilizando a equação 26:

$$\% \text{ Inibição} = \left[ 1 - \left( \frac{A_{532} \text{ amostra}}{A_{532} \text{ branco}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Eq 26}$$

### 3.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O projeto estatístico, apresenta as técnicas estatísticas paramétricas relacionadas à modelagem matemática dos processos usando um projeto experimental seguido da análise de regressão múltipla. Os requisitos subjacentes para avaliar o ajuste, qualidade e previsibilidade dos modelos gerados também são apresentados.

Para rastrear as variáveis e obter um modelo matemático, primeiramente foram checados se os dados eram paramétricos e homocedásticos. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk, enquanto o teste de Brown-Forsythe foi utilizado para homoscedasticidade. Os resultados foram submetidos à análise de variância, ANOVA, seguido de um teste de Fisher LSD ( $p \leq 0,05$ ) para detecção de diferenças estatísticas significativas. Para comparação das diferenças entre amostras independentes foi utilizado o teste t de Student ( $p \leq 0,05$ ).

Foram realizadas análises de correlação linear para verificar o grau de associação entre as respostas e análise de regressão. As correlações lineares foram calculadas e expressas pelo coeficiente de correlação de Pearson (r), onde valores de p abaixo de 5% foram considerados significativos. As forças de correlação foram avaliadas de acordo com os seguintes critérios: perfeita ( $r = 1,0$ ), forte ( $r < 1,0$  e  $\geq 0,8$ ), moderada ( $r < 0,80$  e  $\geq 0,50$ ), fraca ( $r < 0,50$  e  $\geq 0,10$ ) e muito fraca ( $r < 0,10$ ).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi aplicada para estimar os efeitos de diferentes solventes sobre o conteúdo de fitoquímicos e a atividade antioxidante da TNP. A MSR também foi aplicada para modelar (Equação 27) os coeficientes de regressão em função das variáveis (tipos de solventes).

$$Y_n(X) = \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i < j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \beta_{ijk} X_i X_j X_k \quad \text{Eq 27}$$

Onde:  $Y_n$  é a resposta prevista;  $b_i$  são os coeficientes do efeito linear,  $b_{ij}$  coeficiente do efeito quadrático e  $b_{ijk}$  coeficiente do efeito cúbico;  $X_i$ ,  $X_j$  e  $X_k$  representam as variáveis independentes codificadas (tipos de solventes).

A análise de variância dos modelos, os efeitos estimados e os coeficientes de regressão dos termos linear, quadrático e cúbico foram determinados. Coeficientes de regressão não significativos ( $p \geq 0,05$ ) foram descartados e os dados foram reavaliados para obtenção do modelo final de cada parâmetro. A qualidade estatística dos modelos propostos foi avaliada pela porcentagem de variabilidade explicada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), pelo coeficiente de determinação ajustado aos dados experimentais ( $R^2_{adj}$ ), e pela significância do modelo ( $P \leq 0,05$ ) (MACIEL *et al.*, 2018).

O valor de  $P_{lack\ of\ fit}$  foi utilizado para verificar a adequação do modelo, onde modelos com  $P_{lack\ of\ fit} > 0,05$  indicam que ele pode se ajustar adequadamente aos dados experimentais. Além disso, um intervalo de confiança de  $\pm 95\%$  também foi medido para cada efeito. Os coeficientes de regressão foram então usados para gerar gráficos de Pareto e gráficos de contorno bidimensionais para cada resposta. Os gráficos de resíduos foram examinados para todas as variáveis de resposta, para padrões óbvios (dados preditos vs. dados experimentais) e formalmente testados para normalidade usando o teste de Kolmogorov-Smirnov.

Após modelar as respostas, foi realizada a otimização por meio da função de desejabilidade. A maximização do conteúdo de fenólicos e taninos além da atividade antioxidante da TNP foi predita pela função desejabilidade e valor  $d$ , que é uma medida de quanto a formulação proposta está de acordo com o objetivo principal da otimização obtida. Um total de 80 interações foram executadas para fornecer a melhor condição de otimização. Em seguida o gráfico de otimização de múltiplas respostas foi gerado para cada variável de resposta. Por fim, foi realizada a validação experimental dos valores obtidos com a otimização em relação aos valores preditos.

Para o processamento dos dados foram utilizados os softwares Statistica v. 10.0 (StatSoft Inc., EUA), Microsoft Office Excel® v. 2016 (Microsoft Inc., EUA), Action v.2.6 (Statcamp, Brasil).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL E MINERAL DA TORTA DE NOZ PECÃ

Com relação às propriedades nutricionais, conforme mostra a Tabela 5, a noz pecã é uma rica fonte de lipídios ( $62,17 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e proteínas ( $8,61 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ), o que contribui para um alto valor energético ( $645,74 \text{ kcal } 100 \text{ g}^{-1}$ ), apresentando valores muito próximos aos relatados por Oro *et al.* (2009), USDA (2019) e Wakeling *et al.* (2001). Os resultados entre a noz-pecã e a TNP foram significativamente diferentes ( $P < 0,05$ ). Observou-se aumento de proteínas, minerais, fibras e carboidratos e uma diminuição de 38,2% no valor energético da TNP quando comparado ao da noz pecã.

Tabela 5 - Composição nutricional da noz e torta de noz pecã (TNP).

Parâmetros (Base seca)	Noz Pecã	TNP
Umidade ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$3,37 \pm 0,01^b$	$5,03 \pm 0,11^a$
Cinzas ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$1,86 \pm 0,06^b$	$2,97 \pm 0,07^a$
Lipídios ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$62,17 \pm 0,006^a$	$16,64 \pm 0,06^b$
Proteína (F=5,30) ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$8,61 \pm 0,12^b$	$21,87 \pm 0,6^a$
Fibras ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$11,1 \pm 0,22^b$	$13,01 \pm 0,19^a$
Carboidratos ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	$12,87 \pm 0,09^b$	$40,5 \pm 0,33^a$
Calorias (kcal)	$645,54^a$	$398,81^b$
Cor		
L*	$52,55 \pm 0,94^b$	$65,31 \pm 0,98^a$
a*	$7,19 \pm 0,17^a$	$4,61 \pm 0,24^b$
b*	$21,46 \pm 0,62^a$	$18,05 \pm 0,19^b$
Hue° h *	$71,5^b$	$75,7^a$
Chorma C *	$22,63^a$	$18,62^b$

\*Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa pelo teste t de Student ( $P < 0,05$ ).

De acordo com Ezech, Gordon e Niranjana, (2016) a extração mecânica (prensa hidráulica) do óleo de sementes oleaginosas é influenciada principalmente pelo teor de umidade da amostra, a temperatura do processo, a pressão máxima aplicada e o tamanho das partículas. Os autores ainda ressaltam que a prensagem produz óleo de alta qualidade uma das razões pelas quais estes são continuamente utilizados. O uso do sistema de prensagem mecânica promove melhores características de qualidade, tanto para o óleo quanto para a torta, já que não faz uso de solvente nem de altas temperaturas as quais podem acelerar o escurecimento do óleo, bem

como a degradação de componentes termosensíveis menores (UITTERHAEGEN; EVON, 2017).

A prensagem mecânica, proporcionou 73,23% do rendimento na extração do óleo. Oro, (2008) e Prado *et al.* (2013) utilizando o mesmo processo obtiveram rendimento de 45 e 51 %, respectivamente. Gong e Pegg (2015) reportaram que o rendimento da extração do óleo de nozes é de cerca de 70-80% para a prensagem hidráulica e de 80 a 90 % para a prensagem mecânica utilizando o equipamento “expeller”.

A intensidade da cor da torta foi reduzida com a extração do óleo, pois o processo de extração é responsável por carrear compostos lipossolúveis conforme reportado por Ling *et al.* (2016). Deste modo, a torta apresentou uma coloração menos intensa, a qual foi significativamente diferente ( $P > 0,05$ ) quando comparada a noz pecã.

O parâmetro L \* mostra que o TNP apresenta coloração com tons mais claros em comparação com a noz pecã. A torta também apresentou redução de 35,88 % no parâmetro a \* (tons avermelhados) e 15,89 % no parâmetro b \* (tons amarelados) quando comparado à noz-pecã. Esses resultados também estão de acordo com os valores observados de C \* (croma) e h (ângulo de matiz) que confirmam que ambas as amostras estão mais próximas de tons amarelados e avermelhados, respectivamente.

Stathopoulou *et al.* (2012) e Gharibzahedi e Jafari (2017) ressaltam que os minerais são considerados especialmente importantes devido a seus papéis fisiológicos e sua participação em uma variedade de processos biológicos, estando envolvidos na regulação de vias metabólicas e fisiológicas, atuando desde a formação de ossos, mediação de processos enzimáticos até a transmissão de impulsos nervosos. A ingestão adequada é necessária para manter a homeostase, a proteção celular, a funcionalidade e a saúde, enquanto as deficiências estão associadas a doenças específicas (GHARIBZAHEDI; JAFARI, 2017).

A Tabela 6 mostra o perfil de minerais, macroelementos (Ca, Mg, Na e K) e oligoelementos (Zn, Mn, Cu, Fe e Co) na TNP, além da ingestão diária recomendada (IDR) para esses compostos de acordo com a the European Food Safety Authority (EFSA, 2017) e a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2012)

Tabela 6 - Perfil de minerais da torta de noz pecã (TNP) e índice de ingestão diária recomendada (IDR).

Elementos*	Teores na TNP	IDR (mg dia <sup>-1</sup> ) ***	
		Homens	Mulheres
Ca	475,08 ± 76,42	950	950
Mg	416,74 ± 10,8	350	300
Zn	8,50 ± 0,53	16,3	12,7
Mn	23,21 ± 0,50	3	3
Cu	0,75 ± 0,06	1,6	1,3
Fe	2,13 ± 0,08	11	11
K	413,74 ± 14,28	3.500	3.500
Na	14,54 ± 0,50	< 2.300	
Co**	59,00 ± 0,001	5 – 60	

\* Todos os elementos são expressos em mg 100 g<sup>-1</sup> exceto Co \*\* Co expresso µg 100 g<sup>-1</sup> e seu IDR expresso em µg dia<sup>-1</sup> \*\*\*EFSA: IDR: Índice de ingestão diária recomendada para adultos (homens e mulheres, 19 – 50 anos).  
Fonte: (CÁMARA-MARTOS e MORENO-ROJAS, 2016; EFSA, 2017).

A TNP também é uma fonte rica em Mg (416,74 mg 100 g<sup>-1</sup>), Mn (23,21 mg 100 g<sup>-1</sup>) e Co (59,00 µg 100 g<sup>-1</sup>), seguido por Ca, Zn e Cu (475,08, 8,50 e 0,75 mg 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente). Os resultados indicam que 100 mg de TNP pode ser suficiente para atingir a ingestão diária recomendada de Mg, Mn e Co para adultos (CÁMARA-MARTOS; MORENO-ROJAS, 2016; EFSA, 2017; WHO, 2012).

Wakeling *et al.* (2001) relataram para duas cultivares de noz pecã (Wichita e Western schley) valores inferiores para Mn, Mg, Ca, Zn e Cu (7,2 e 8,3 mg 100 g<sup>-1</sup>, 120 e 126 mg 100 g<sup>-1</sup>, 48 e 61 mg 100 g<sup>-1</sup>, 6,2 e 6,9 mg 100 g<sup>-1</sup> e 0,3 e 0,9 mg 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente). Teores menores também são reportados pela USDA (2019) também relatou valores mais baixos para Ca, Mg, Zn e Mn (70, 121, 4,53 e 4,5 mg 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente) em noz pecã.

Valores de cobalto (Co) para noz pecã foram relatados primeiramente por Senter (1976) a nível de traços, resultados substanciais para TNP são reportados no trabalho. Os valores obtidos indicam que 100 g de TNP são o suficiente para suprir a necessidade diária de Co. Cámara-martos e Moreno-Rojas e (2016) e Lemos *et al.* (2009) ressaltam que o Co é um elemento traço essencial, compondo parte da vitamina B12 (única vitamina que contém um íon metálico) na qual está complexado a uma estrutura amplamente conjugada de ligações duplas e simples alternadas, composta de quatro subunidades heterocíclicas do tipo pirrole organizadas em um anel corrin. Estando portanto, associado ao envolvimento na modulação do estresse oxidativo e de respostas inflamatórias, no auxílio a problemas digestivos e neuromusculares Além de estar envolvido no tratamento da anemia perniciosa (deficiência de vitamina B12),

onde atua no melhoramento do sangue, promovendo a formação de glóbulos vermelhos (eritrócitos)(GHARIBZAHEDI e JAFARI, 2017; LI *et al.*, 2019).

A grande variação nos valores obtidos, sugere que o teor de minerais TNP depende de múltiplos fatores, dos quais destacam-se a variedade da cultivar, estágio de maturidade, idade, manejo do cultivo e origem geográfica. Wakeling *et al.* (2001) ressaltam que as concentrações de Ca, Mn, Na Mg e Zn podem apresentar mudanças em função dos cultivares, da maturidade e ano de colheita. Além desses fatores, aspectos ambientais como clima, tipo de solo, quantidade de chuvas, estação do ano, tempo de armazenamento e preservação também são relevantes.

#### 4.2 MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DA TORTA DE NOZ PECÃ

A Figure 11 apresenta a morfologia da TNP, registrada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

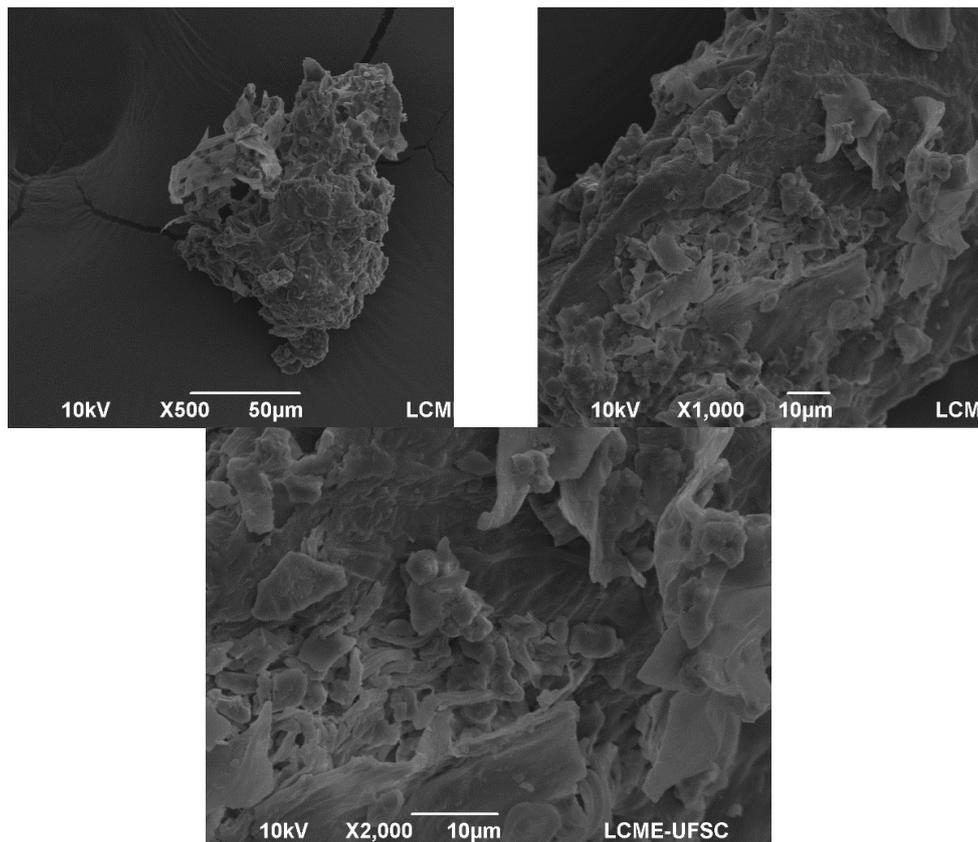


Figura 11 - Micrografias eletrônicas dos grânulos da torta de noz-pecã correspondendo a ampliações de 500, 1000 e 2000 ×.

A morfologia da TNP é composta por diferentes corpos irregulares e opalescentes com formas ovais, de escama, globular e granular. Essas características também foram relatadas para a noz de pecã (WAKELING *et al.*, 2003), farinha de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) (SANTOS *et al.*, 2013), e farinha de sapucaia (*Lecythis pisonis* Cambess) (TEIXEIRA *et al.*, 2018b).

As estruturas observadas são atribuídas principalmente ao emaranhamento de fibras, carboidratos e proteínas que estão concentradas na TNP e possivelmente a corpos amiláceos. Santos *et al.* (2013) relataram que modificações na superfície podem ser atribuídas às etapas de processamento da matéria-prima. A extração de lipídios e lipoproteínas de sua estrutura leva à deformação da matriz, alterando sua forma globular original. Ling *et al.* (2016) e Wakeling *et al.* (2003) observaram que, no desengorduramento parcial, a interação lipídio-proteína e lipídio-amido sofre deformações, o que pode explicar a presença de um grande número de cavidades na superfície da TNP com estruturas de aparência esponjosa após a extração de óleo. Ling *et al.* (2016) também enfatizam que as microestruturas observadas via MEV podem fornecer um melhor entendimento das propriedades funcionais ao observar a presença ou ausência de lipídios, concentrações de proteínas e a presença de carboidratos que afetam essas propriedades.

Tendo em vista a concentração de proteína na torta de noz-pecã (22%), foram realizados alguns ensaios com o objetivo de avaliar suas propriedades funcionais. A TNP exibiu baixa capacidade de emulsificação e estabilidade ( $3,67 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de TNP e  $1,70 \pm 0,14\%$ , respectivamente) além de alta capacidade de absorção de óleo e água ( $1,65 \pm 0,1$  e  $6,65 \pm 0,3 \text{ g g}^{-1}$  de TNP, respectivamente). Ling *et al.* (2016) relataram que o teor de proteína e suas características, como a razão de aminoácidos hidrofílicos para hidrofóbicos, influenciam diretamente nas propriedades emulsificantes de farinhas vegetais. O alto teor de fibra pode ser um fator limitante para a produção de emulsões usando TNP. No entanto, a TNP tem uma excelente capacidade de reter e absorver água, e atingiu valores de CRA mais elevados do que os relatados por Ling *et al.* (2016) para farinha de semente de pistache ( $2,14\text{-}3,65 \text{ g g}^{-1}$ ) e por Teixeira *et al.* (2018a) para sapucaia ( $0,35\text{-}1,38 \text{ g g}^{-1}$ ). O CRA e o CRO desempenham um papel essencial na melhoria da textura, estabilidade e sabor dos produtos alimentícios. Chandra *et al.* (2015) relataram que farinhas com alto CRA poderiam ser usadas na formulação de alguns alimentos, como salsichas, massas, queijos processados e produtos de panificação. A TNP tem uma baixa interação proteína-proteína, tornando difícil a formação de espuma, resultando em uma espuma muito fina e de baixa viscosidade com muitas células de ar dispersas e instáveis. McWatters e Cherry (1977) relataram propriedades de formação de espuma fracas para suspensão de farinha de noz-pecã (8% p / v). Eles concluíram que essa matéria-prima é

dependente do pH, e as propriedades emulsificantes podem ser drasticamente melhoradas em pHs superiores a 8. Além disso, esse comportamento também pode ser atribuído à composição das proteínas da TNP, que apresentam baixa solubilidade. Outra propriedade observada foi o poder de intumescimento a 60 °C ( $8,609 \pm 0,01 \text{ g g}^{-1}$  de TNP) e 80 °C ( $7,11 \pm 0,01 \text{ g g}^{-1}$  de TNP), e os resultados revelaram que um menor poder de intumescimento é alcançado em maiores temperatura, provavelmente devido aos danos causados para a parede celular, que pode não ser forte o suficiente para reter a água.

#### 4.3 COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA E ANTIOXIDANTE DA TORTA DE NOZ PECÃ

O planejamento simplex-centroid foi utilizado para avaliar o efeito das combinações dos solventes água, ácido acético e etanol na quantificação do conteúdo de fenólico e na atividade antioxidante. Na Tabela 7, são apresentados os resultados obtidos para os fenólicos totais, taninos condensados e atividade antioxidante da TNP. Com base no teste de Shapiro-Wilk, foi constatada a normalidade dos dados e por meio do teste de one-factor ANOVA ( $P < 0,001$ ) verificou-se diferenças significativas para todas as variáveis de resposta.

Tabela 7 – Fenólicos totais, taninos condensados e atividade antioxidante da TNP.

Amostra	Fenólicos Totais (mg GAE 100 g <sup>-1</sup> )	Taninos Condensados (mg CE 100 g <sup>-1</sup> )	DPPH (% de inibição)	Capacidade Redutora total (mg QE 100 g <sup>-1</sup> )
A	1464,42 ± 38 <sup>d</sup>	901,42 ± 23 <sup>b,c</sup>	61,13 ± 1,51 <sup>c</sup>	1672,63 ± 19,11 <sup>b</sup>
B	501,09 ± 120 <sup>f</sup>	553,88 ± 53 <sup>e</sup>	35,33 ± 0,18 <sup>f</sup>	127,63 ± 13,36 <sup>h</sup>
C	172,43 ± 8 <sup>g</sup>	883,18 ± 55 <sup>c,d</sup>	12,55 ± 1,54 <sup>g</sup>	509,87 ± 67,19 <sup>g</sup>
D	1863,78 ± 26 <sup>c</sup>	1376,44 ± 45 <sup>a</sup>	74,11 ± 0,55 <sup>a</sup>	2070,80 ± 34,85 <sup>a</sup>
E	860,57 ± 10 <sup>e</sup>	604,11 ± 35 <sup>e</sup>	40,93 ± 3,85 <sup>e</sup>	766,21 ± 48,34 <sup>e</sup>
F	2464,80 ± 38 <sup>b</sup>	741,73 ± 51 <sup>d</sup>	66,48 ± 0,72 <sup>b,c</sup>	1153,01 ± 15,06 <sup>c</sup>
G	2744,24 ± 12 <sup>a</sup>	411,54 ± 2 <sup>f</sup>	67,00 ± 0,11 <sup>b</sup>	1636,11 ± 18,06 <sup>b</sup>
H	1737,63 ± 15 <sup>c</sup>	1072,82 ± 71 <sup>b</sup>	54,53 ± 0,55 <sup>d</sup>	946,05 ± 53,33 <sup>d</sup>
I	1454,52 ± 29 <sup>d</sup>	198,69 ± 18 <sup>g</sup>	68,66 ± 0,65 <sup>ab</sup>	611,02 ± 9,01 <sup>f</sup>
J	1769,59 ± 25 <sup>c</sup>	253,42 ± 48 <sup>g</sup>	62,82 ± 0,74 <sup>c</sup>	1121,24 ± 20,58 <sup>c</sup>
Brown-Forsythe teste	0,785	0,311	0,440	0,919
P-valor ANOVA	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

\*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Fisher ( $P < 0,05$ ).

O conteúdo de compostos fenólicos totais e de taninos condensados obtidos por meio extração assistida por ultrassom usando as misturas de etanol, ácido acético e água variaram

estatisticamente ( $P < 0,001$ ) apresentado valores entre 172,43 a 2744,24 mg AGE 100 g<sup>-1</sup> e de 253,42 a 1376,44 mg CE 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente. A análise de regressão linear mostrou que os modelos foram significativos ( $P < 0,05$ ;  $R^2_{\text{Fenólicos}} = 0,929$  e  $R^2_{\text{Taninos}} = 0,938$ ) podendo explicar 92,9% e 93,8% da variabilidade dos valores observados no ensaio. Conforme o teste de Kolmogorov-Smirnov constatou-se adequabilidade dos resíduos, não apresentando falta de ajuste aos dados experimentais  $P_{\text{fenólicos}} = 0,36$  e  $P_{\text{taninos}} = 0,19$ . Lemonte e Moreno-arenas (2019) ressaltam que os resíduos proporcionam informações importantes sobre a adequação das premissas que fundamentam os modelos estatísticos e, portanto, desempenham um papel importante na verificação de discrepâncias entre modelos e dados e na adequação do modelo.

O conteúdo fenólico da *Carya Illinoensis* (Wangenh.) K. Koch, tem sido reportado por diferentes autores (DE LA ROSA *et al.*, 2014; JIA *et al.*, 2018; ROBBINS *et al.*, 2015a; SARKIS *et al.*, 2014; VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007). A extração dos constituintes químicos da TNP tem sido realizada sistematicamente após desengorduramento da torta com uso de hexano, seguido de extração sólido-líquido com uso de solventes sendo os mais frequentes a acetona, água, etanol e metanol e/ou combinações com diferentes proporções.

Wu *et al.* (2004) determinaram os fenólicos totais de uma grande diversidade de alimentos, incluindo noz pecã utilizando acetona:água:ácido acético (70:29,5:0,5, v/ v/v) para extração. Os autores constataram teores de fenólicos de 20,16 mg AGE g<sup>-1</sup>. Kornsteiner, Wagner e Elmadfa, (2006) avaliaram o conteúdo de fenólicos de dez tipos de nozes e obtiveram valores de 1284 mg AGE g<sup>-1</sup>, utilizando como meio extrator 75% de acetona e 25% de metabissulfito de sódio. Villarreal-lozoya, Lombardini e Cisneros-zevallos (2007) em estudo de diferentes cultivares (Kanza, Kiowa, Nacono, Pawnee e Shawnee) de noz pecã, utilizando acetona: água (70:30, v/v) como meio de extração, encontraram teores de fenólicos totais variando de 62 a 106 mg de ácido clorogênico equivalente por g (CAE g<sup>-1</sup>), além de um teor de Taninos condensados de 23 - 47 mg CE g<sup>-1</sup>. Já Malik *et al.* (2009) utilizaram metanol aquoso 80% (v/v) na extração dos fenólicos. De La Rosa *et al.* (2014) em estudo com cultivares de noz pecã de três diferentes regiões do estado de Chihuahua (México), relataram para fenólicos totais valores entre 8,29 - 9,59 mg GAE g<sup>-1</sup> e para taninos condensados valores de 28,28 - 39,50 g CE 100 g<sup>-1</sup> utilizando para extração banho ultrassônico e como solvente acetona 80% (v/v) por 30 min à temperatura ambiente. Robbins *et al.* (2015) avaliaram dezoito cultivares de noz pecã de diferentes regiões (Geórgia (11), Novo México (2) e Texas (5)), utilizando acetona: água:ácido acético (70:29,5:0,5, v/v/v) como meio de extração. Os mesmos observaram valores para fenólicos totais entre 1,82 - 2,62 g de ácido elágico equivalente por 100 g (EAE 100 g<sup>-1</sup>). Sarkis

*et al.* (2014) em estudo com diferentes nozes e sementes, relataram 690 mg de AGE  $100^{-1}$  de fenólicos totais para TNP utilizando somente etanol a 80% (v/v) como solvente extrator. Jia *et al.* (2018) em trabalho com cinco cultivares (Pawnee, Stuart, Wichita, Jinhua e Shaoxing) em diferentes estágios de maturação, na província de Jiangsu (China), promoveram extração sequencial com uso acetona 80% seguida de liofilização e uma dissolução do extrato seco em metanol. Eles observaram valores de fenólicos totais de 0,23 - 181,28 mg de EAE  $g^{-1}$ , além de taninos condensados de 0,3 - 379,85 CE  $g^{-1}$ .

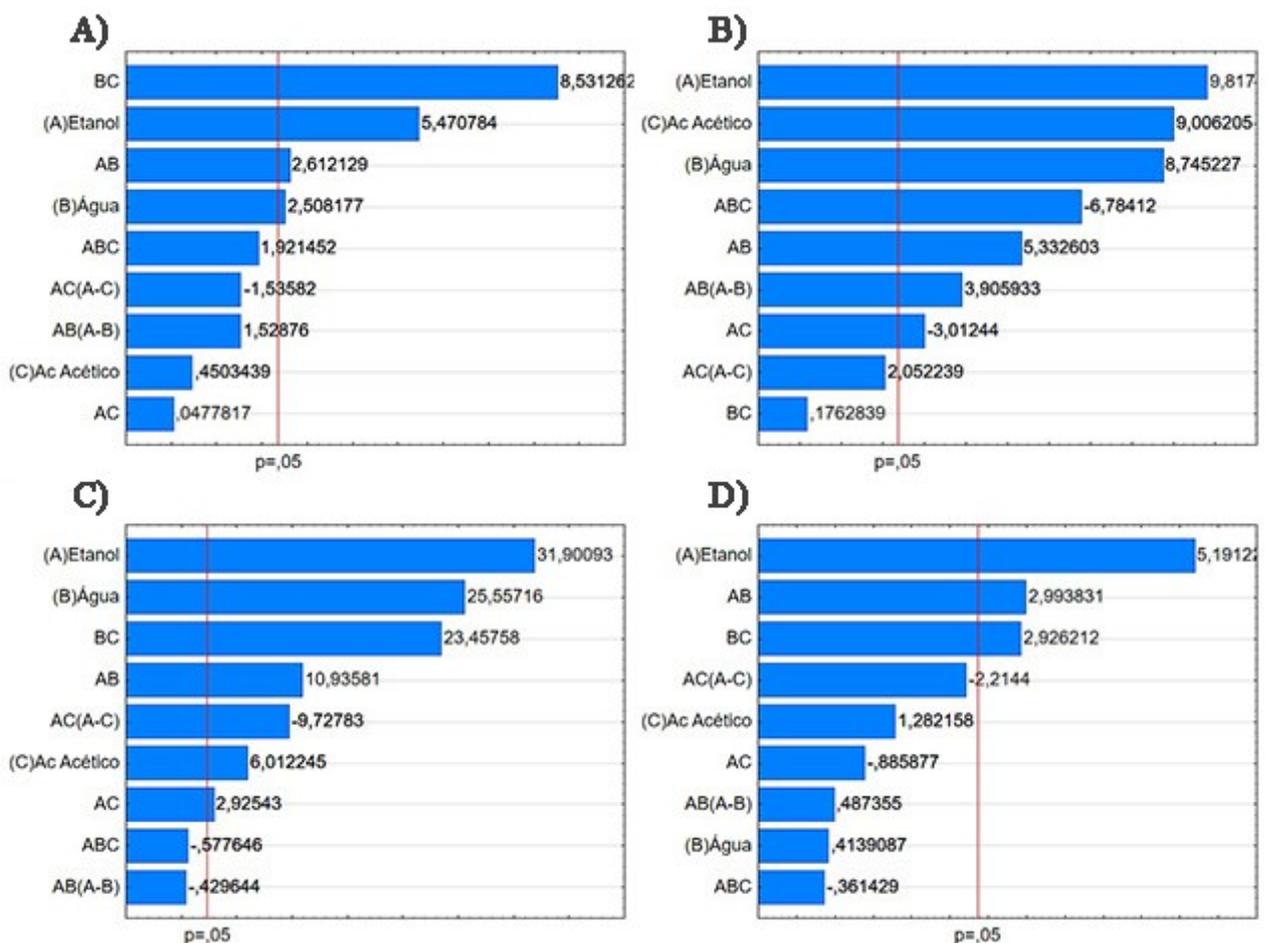
Diferentes cultivares de diferentes pontos geográficos, ano de colheita são fatores naturais a serem considerados nas diferenças entre os estudos. No entanto, observa-se complicações principalmente nas comparações metodológicas. Existem diferenças desde preparo dos extratos, tempos de extração que vão do 0, 15, 30 min até pernoite somando mais de 24 h, no comprimento de onda da leitura das análises, no padrão analítico para montagem da curva de calibração até o tempo de reação das análises, fatores os quais podem implicar em possível subestimação ou superestimação do conteúdo presente.

A capacidade antioxidante da TNP foi estimada e os resultados são apresentados na Tabela 7. De modo geral, constatou-se que o extrato TNP apresenta tanto a capacidade de transferir átomos de hidrogênio quanto de reduzir os compostos hidrofílicos e lipofílicos. A atividade antioxidante determinada pelo método da captura do radical DPPH variou de 12,55 - 74,11 % de inibição e a CRT 127,63 - 2070,80 mg QE  $100 g^{-1}$ . A análise de regressão linear mostrou que os modelos foram significativos ( $P < 0,05$ ) para todos os ensaios antioxidantes, não sendo apresentados falta de ajuste aos dados experimentais conforme análise de distribuição dos resíduos  $P_{DPPH}$  0,431 e  $P_{CRT}$  0,129. Os coeficientes de determinação foram,  $R^2_{DPPH} = 0,989$  e  $R^2_{CRT} = 0,823$ . Esses coeficientes de determinações foram capazes de explicar 98,9% e 82,3% da variabilidade dos valores observados nos ensaios. Os resultados corroboram com os observados na literatura. A TNP é uma rica fonte de fenólicos, dentre os quais destacam-se catequina, epigalocatequina, epicatequina, galocatequina 3-O-galato e a epigalocatequina 3-galato (USDA, 2019) e o ácido gálico e elágico (DE LA ROSA *et al.*, 2014). Sendo associados a um elevado potencial antioxidante *in vitro* como observado nos ensaios de capacidade de absorção do radical oxigênio, ORAC (DE LA ROSA *et al.*, 2014; ROBBINS *et al.*, 2015b; VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007; WU *et al.*, 2004), de atividade sequestradora de espécies reativas frente ao 1,1-difenil-2-picrilhidrazila, DPPH, e do ácido 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolona-6-sulfônico), ABTS, (DE LA ROSA *et al.*, 2014; JIA *et al.*, 2018; SARKIS *et al.*, 2014; VILLARREAL-LOZOYA; LOMBARDINI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007), do poder redutor de íons férricos, FRAP (ROBBINS *et al.*,

2015b), ensaio de eliminação do radical hidroxila (OH), capacidade de remoção de peróxido de hidrogênio e avaliação de linhas celulares (DE LA ROSA *et al.*, 2014).

Gráficos de Pareto, Figura 12, foram gerados para cada variável de resposta, a fim de observar as principais variáveis e suas interações, bem como os efeitos atuantes no sistema de extração. Os gráficos de Pareto possibilitam a visualização gráfica dos principais efeitos, permitindo deste modo uma avaliação da amplitude e da relevância de cada efeito e interação gerado. Observa-se que as barras (variáveis) que ultrapassam graficamente a linha de significância ( $P < 0,05$ ) promovem influência estatisticamente significativa no sistema de mistura de solventes.

Figura 12 – Efeitos dos solventes (etanol, água e ácido acético) na extração dos constituintes químicos e no perfil antioxidante



Fonte: Autor; \*A – Fenólicos totais; B - Taninos Condensados; C - DPPH; D – CRT

Com base no estudo das interações entre as variáveis foram realizados os ajustes de modelo, como pode ser observado na Tabela 8, a qual apresenta os coeficientes de regressão ajustados dos modelos polinomiais para extração dos constituintes químicos e atividade antioxidante da TNP.

Tabela 8 - Coeficientes de regressão obtidos pela metodologia de superfície de resposta para modelar os efeitos dos solventes na extração

Parâmetros	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t-valor	p-valor	-95% Confiança	95% Confiança
Fenólicos Totais						
(A)Etanol	58,31664	8,47334	6,88237	0,000043	39,43686	77,19643
(B)Água	16,69983	7,36900	2,26623	0,046870	0,28068	33,11898
(C)Ácido Acético	10,10759	8,47346	1,19285	0,260461	-8,77244	28,98763
AB	4,67053	1,91443	2,43964	0,034870	0,40491	8,93615
BC	13,37207	1,52818	8,75030	0,000005	9,96706	16,77708
ABC	0,92416	0,39081	2,36476	0,039630	0,05339	1,79493
R <sup>2</sup>	0,929					
R <sup>2</sup> <sub>Ajustado</sub>	0,893					
P-valor (modelo)	<0,001					
P-valor (normalidade dos resíduos)	0,363					
Taninos Condensados						
(A)Etanol	37,05412	4,058730	9,12949	0,000008	27,87263	46,23560
(B)Água	23,49459	2,666325	8,81160	0,000010	17,46294	29,52623
(C)Ácido Acético	31,03540	3,218316	9,64337	0,000005	23,75506	38,31573
AB	3,86044	0,755506	5,10974	0,000637	2,15137	5,56951
AC	-1,81330	0,634826	-2,85637	0,018892	-3,24938	-0,37723
ABC	-1,02071	0,152003	-6,71502	0,000087	-1,36456	-0,67685
AB(A-B)	0,41978	0,076824	5,46417	0,000398	0,24599	0,59357
R <sup>2</sup>	0,938					
R <sup>2</sup> <sub>Ajustado</sub>	0,897					
P-valor (modelo)	<0,001					
P-valor (normalidade dos resíduos)	0,198					
DPPH						
(A)Etanol	2,499061	0,070801	35,2969	0,000000	2,338897	2,659224
(B)Água	1,427139	0,049898	28,6010	0,000000	1,314261	1,540016
(C)Ácido Acético	0,469581	0,070800	6,6325	0,000096	0,309421	0,629740
AB	0,156628	0,011532	13,5817	0,000000	0,130540	0,182715
AC	0,033941	0,010770	3,1515	0,011710	0,009578	0,058305
BC	0,273967	0,010078	27,1839	0,000000	0,251168	0,296766
AC(A-C)	-0,016041	0,001223	-13,1198	0,000000	-0,018806	-0,013275
R <sup>2</sup>	0,993					
R <sup>2</sup> <sub>Ajustado</sub>	0,989					
P-valor (modelo)	<0,001					

P-valor (normalidade dos resíduos)	0,431					
	Capacidade Redutora total					
(A)Etanol	57,76929	9,426455	6,12842	0,000111	36,7658	78,77274
(B)Água	3,34436	7,761215	0,43091	0,675677	-13,9487	20,63742
(C)Ácido Acético	10,21143	9,426452	1,08327	0,304115	-10,7920	31,21487
AB	6,43942	1,793697	3,59003	0,004929	2,4428	10,43603
BC	5,37751	1,548601	3,47250	0,005996	1,9270	8,82801
AC(A-C)	-0,47520	0,190210	-2,49829	0,031539	-0,8990	-0,05139
R <sup>2</sup>	0,823					
R <sup>2</sup> Ajustado	0,735					
P-valor (modelo)	<0,001					
P-valor (normalidade dos resíduos)	0,129					

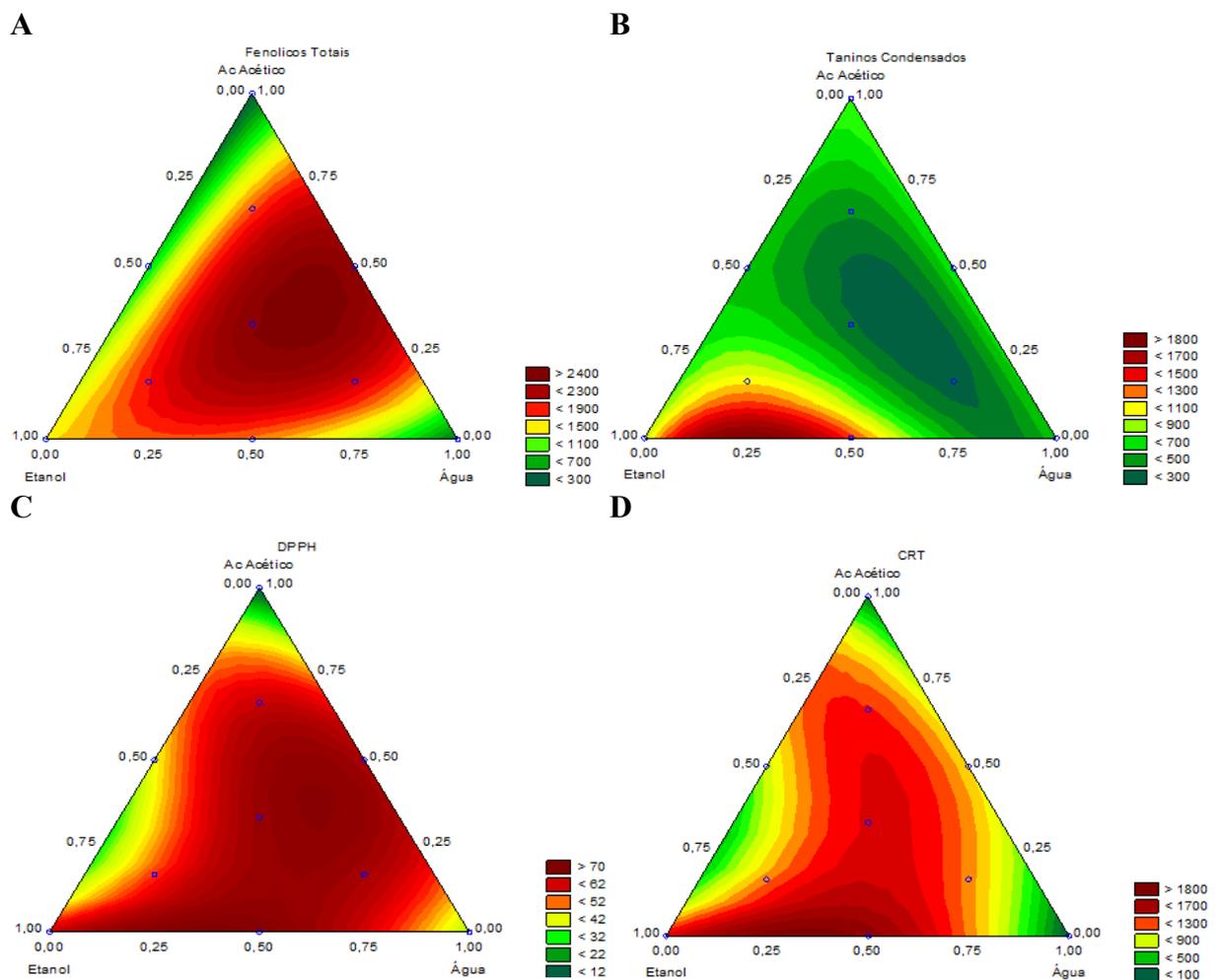
O nível de recuperação dos fenólicos totais e dos taninos condensados assim como perfil antioxidante da TNP apresentam-se dependentes das interações entre os solventes. A eficiência do sistema de extração tem sido correlacionada principalmente com meio reacional utilizado, sendo o tipo e proporção de solvente fatores preponderantes (OROIAN; ESCRICHE, 2015). Os solventes etanol, água e ácido acético foram selecionados considerando não apenas as habilidades de extração desejadas, mas também em função das potenciais aplicações do extrato gerado. Uma vez que, os componentes selecionados são de fácil acesso, baratos e amplamente utilizados no setor alimentício, podendo ser uma alternativa aos solventes tóxicos orgânicos convencionais.

A natureza complexa das matrizes vegetais (diversas estruturas fenólicas, metilação, acilação, hidroxilação, glicosilação, conjugados ou não a proteínas), interferem no processo de extração. Aires (2017) ressalta que um bom sistema de solventes é aquele que permite a maximização da extração dos fenólicos sem qualquer modificação de sua natureza química. O autor ainda enfatiza que vários fatores devem ser considerados para escolha de um solvente específico, tais quais: poder solvente (seletividade); polaridade; temperatura de ebulição (deve ser baixa para facilitar a remoção do solvente do produto); reatividade (o solvente não deve reagir quimicamente com o extrato e não deve ser decomposto rapidamente); viscosidade (baixa); estabilidade (deve ser estável ao calor, oxigênio e luz); seguro (não tóxico para consumidores e meio ambiente); adequado para reutilização (se possível) e compatível com a legislação vigente para aplicações em alimentos.

Os efeitos dos diferentes solventes de extração relatados na Tabela 8 resultaram em modelos polinomiais de segunda ordem, os quais foram utilizados na criação de superfícies de resposta. Na Figura 13 A, B, C, D estão dispostas as superfícies de resposta da extração fitoquímica e antioxidante. A exibição bidimensional do gráfico da superfície de resposta

apresenta a relação entre a resposta e as variáveis independentes. Os gráficos de contorno ajudam a visualizar a forma de uma superfície de resposta. Quando o gráfico de contorno exhibe elipses ou círculos, o centro do sistema refere-se a um ponto de resposta máxima ou mínima. Por vezes, o gráfico de contorno pode exibir um sistema hiperbólico ou parabólico dos contornos. Esses gráficos fornecem informações úteis sobre o modelo, mas podem não representar o comportamento real do sistema (BAŞ; BOYACI, 2007).

Figura 13 – Efeito da combinação dos solventes etanol, água e ácido acético nos constituintes químicos e no perfil antioxidante da TNP

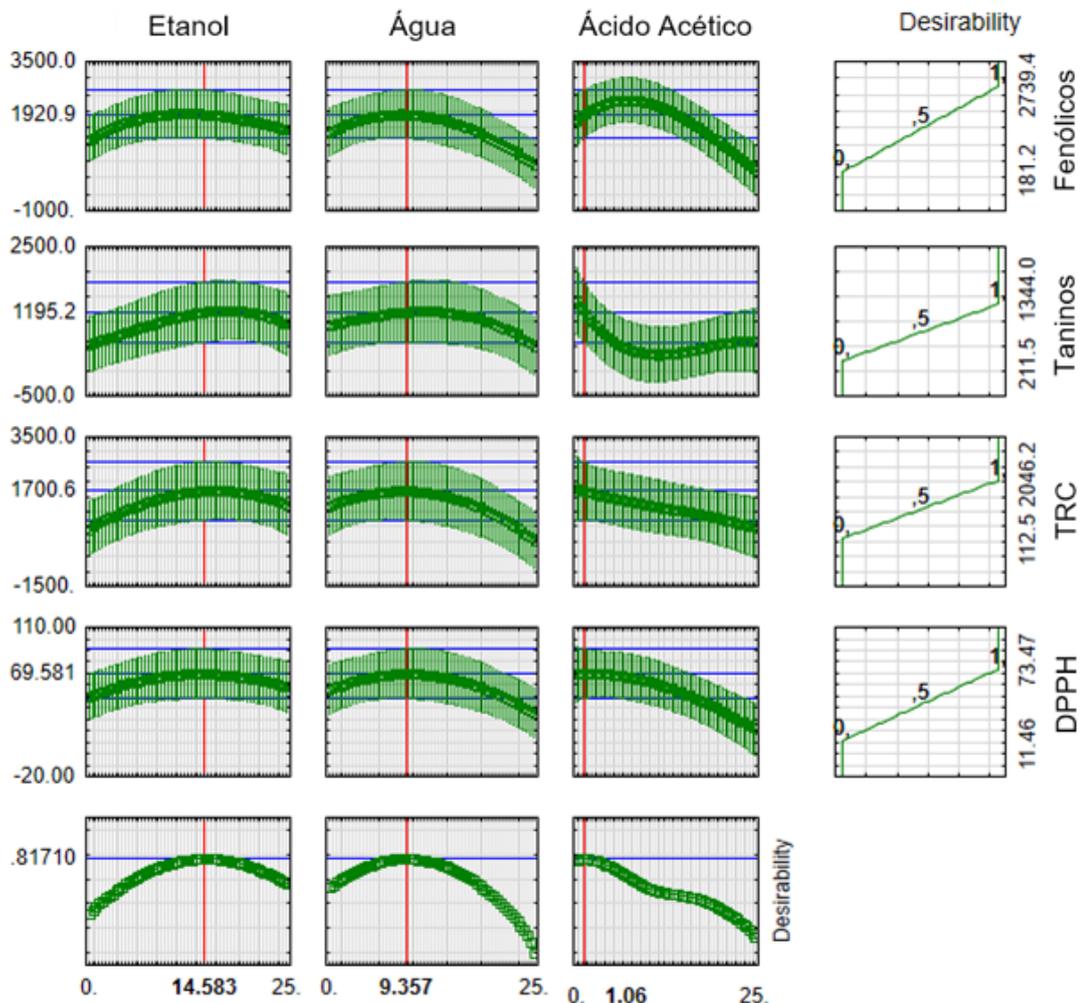


Fonte: Autor \*A – Fenólicos totais; B - Taninos Condensados; C – DPPH; D – CRT

A exibição bidimensional do gráfico da superfície de resposta mostra a relação entre a resposta e as variáveis independentes. Quando avaliado somente no modo linear, o etanol é significativo ( $P < 0,05$ ) para todas as variáveis de resposta. O uso combinado dos diferentes solventes (etanol, água e ácido acético) possibilita uma maior recuperação dos compostos de modo geral. Em geral, avaliando o efeito quadrático e cúbico, observa-se que o ácido acético tende a atuar negativamente no sistema quando associado somente ao etanol, porém, quando combinado em um sistema ternário aos demais solventes, atua positivamente. Pode ser observado principalmente na extração dos fenólicos totais.

Os dados relativos à regressão linear múltipla baseada na MSR foram utilizados para propor a otimização simultânea a fim de explicar os efeitos de cada tipo de solvente na extração dos constituintes químicos e no perfil antioxidante dos extratos da torta de noz pecã, Figura 14.

Figura 14 - Otimização de múltiplas respostas da mistura de solventes para maximizar o conteúdo fitoquímico e antioxidante do extrato da torta de noz pecã



A maximização dos fenólicos totais e dos taninos condensados assim como perfil antioxidante da TNP foi predita pela função de desejabilidade. Um total de 80 interações foram executadas para fornecer a melhor condição de otimização (índice de desejabilidade mais alto, valor  $d$ ). O valor  $d$  calculado a partir das interações matemáticas entre os fatores foi de 0,817, indicando um resultado satisfatório para o procedimento de otimização. Os resultados da extração do TNP com mistura de solventes previram um sistema otimizado contendo 14,58 mL de etanol, 9,36 mL de água e 1,06 mL de ácido acético. Utilizando o sistema solvente proposto, foi obtido um extrato com teor maximizado de compostos fenólicos (1920,91 mg AGE 100 g<sup>-1</sup>), taninos condensados (1195,19 mg CE 100 g<sup>-1</sup>), e maior atividade antioxidante *in vitro* (69,58% de inibição de DPPH e 1700,57 mg QE 100 g<sup>-1</sup> de CRT). Observa-se, que os modelos foram significativos, robustos e podem ser considerados preditivos dentro da faixa estudada.

A polaridade dos solventes desempenha papel fundamental no aumento da solubilidade fenólica e sua conseguinte extração. O etanol atua na recuperação tanto dos compostos hidrofílicos quanto nos lipofílicos, atuando em sinergia principalmente com a água. Dependendo do grau de acidez ou alcalinidade os fenólicos apresentam deslocamentos no equilíbrio estrutural, sendo geralmente mais estáveis em pH ácido. A acidificação do meio reacional com ácidos orgânicos fracos e não tóxicos como o ácido acético, auxilia no rompimento das membranas celulares, proporcionando assim a extração de compostos mais complexos como os taninos condensados e os hidrolisáveis dentre outros que se encontram associados a macromoléculas, principalmente polissacarídeos, constituintes de fibra alimentar e proteínas (AIRES, 2017; NACZK; SHAHIDI, 2004).

#### 4.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BEBIBA DE NOZ PECÃ (BNP) CRIOCONCENTRADA

A Tabela 9, apresenta os valores médios  $\pm$  desvio padrão para o conteúdo de sólidos totais (ST), pH e parâmetros de cor CIELab da bebida de noz pecã (BNP) e suas frações concentradas (C1, C2, C3, C4 e C5) e de gelo (I1, I2, I3, I4 e I5) obtidas durante o processo de crioconcentração em blocos. Com base no teste de Brown-Forsythe ( $P \geq 0,05$ ) constatou-se homogeneidade das variâncias entre os ensaios, e por meio do teste de one-factor ANOVA ( $P < 0,05$ ) verificou-se diferenças significativas para todas as variáveis de resposta.

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas e de cor da bebida de noz pecã (BNP) e das frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos

Ensaio	ST (g 100 g <sup>-1</sup> )	pH	L*	a*	b*	C*	h*
BNP	8,62 ± 0,01 <sup>b,A</sup>	6,32 ± 0,01 <sup>a,C</sup>	36,81 ± 1,43 <sup>a,A</sup>	2,84 ± 0,25 <sup>a,B</sup>	7,22 ± 0,34 <sup>b,c,B</sup>	7,76 ± 0,41 <sup>a,B</sup>	68,58 ± 0,86 <sup>e,D</sup>
C1	2,09 ± 0,05 <sup>e</sup>	6,31 ± 0,04 <sup>a</sup>	31,56 ± 0,20 <sup>b</sup>	0,88 ± 0,03 <sup>d</sup>	7,38 ± 0,09 <sup>a</sup>	7,44 ± 0,09 <sup>b,c</sup>	83,17 ± 0,20 <sup>a</sup>
I1	5,42 ± 0,16 <sup>B</sup>	6,41 ± 0,03 <sup>B</sup>	38,88 ± 0,57 <sup>B</sup>	4,64 ± 0,16 <sup>A</sup>	9,54 ± 0,34 <sup>A</sup>	10,61 ± 0,37 <sup>A</sup>	64,08 ± 0,17 <sup>E</sup>
C2	2,66 ± 0,13 <sup>d</sup>	6,20 ± 0,04 <sup>b</sup>	29,72 ± 0,12 <sup>c</sup>	1,25 ± 0,02 <sup>c</sup>	7,31 ± 0,06 <sup>b,c</sup>	7,41 ± 0,06 <sup>b,c</sup>	80,32 ± 0,13 <sup>b</sup>
I2	0,61 ± 0,10 <sup>D</sup>	6,56 ± 0,03 <sup>A</sup>	32,98 ± 0,45 <sup>C</sup>	0,28 ± 0,08 <sup>D</sup>	5,86 ± 0,13 <sup>D</sup>	5,87 ± 0,14 <sup>D</sup>	87,26 ± 0,69 <sup>A</sup>
C3	4,80 ± 0,12 <sup>c</sup>	6,11 ± 0,01 <sup>c</sup>	27,71 ± 0,04 <sup>d</sup>	1,88 ± 0,06 <sup>b</sup>	7,04 ± 0,04 <sup>c</sup>	7,29 ± 0,03 <sup>c</sup>	75,07 ± 0,48 <sup>c</sup>
I3	0,68 ± 0,10 <sup>D</sup>	6,53 ± 0,01 <sup>A</sup>	33,06 ± 0,04 <sup>D</sup>	0,31 ± 0,03 <sup>D</sup>	6,36 ± 0,01 <sup>C</sup>	6,37 ± 0,01 <sup>C</sup>	87,24 ± 0,27 <sup>A</sup>
C4	8,66 ± 0,10 <sup>b</sup>	5,99 ± 0,01 <sup>d</sup>	23,56 ± 0,02 <sup>e</sup>	1,94 ± 0,02 <sup>b</sup>	5,03 ± 0,02 <sup>d</sup>	5,39 ± 0,02 <sup>d</sup>	68,94 ± 0,23 <sup>e</sup>
I4	0,69 ± 0,16 <sup>D</sup>	6,56 ± 0,02 <sup>A</sup>	34,27 ± 0,14 <sup>D</sup>	0,47 ± 0,02 <sup>C,D</sup>	6,65 ± 0,05 <sup>C</sup>	6,67 ± 0,05 <sup>C</sup>	85,92 ± 0,19 <sup>B</sup>
C5	14,20 ± 0,10 <sup>a</sup>	5,86 ± 0,05 <sup>e</sup>	21,87 ± 0,10 <sup>f</sup>	1,33 ± 0,11 <sup>c</sup>	3,67 ± 0,20 <sup>e</sup>	3,91 ± 0,15 <sup>e</sup>	70,02 ± 2,55 <sup>d</sup>
I5	1,64 ± 0,10 <sup>C</sup>	6,31 ± 0,01 <sup>C</sup>	30,20 ± 0,03 <sup>D</sup>	0,71 ± 0,02 <sup>C</sup>	7,42 ± 0,01 <sup>B</sup>	7,45 ± 0,01 <sup>B</sup>	84,55 ± 0,14 <sup>C</sup>

\*TS: conteúdo de sólidos totais; L\*, a\* e b\*: parâmetros CIELab; C\*: chroma e h\*: ângulo hue.

<sup>a,b,c</sup>Dentro de uma coluna, diferentes letras minúsculas indicam diferenças significativas (P < 0,05) entre o PNB e as frações concentradas de cada estágio (C1-C5).

<sup>A, B, C</sup>Dentro de uma coluna, diferentes letras maiúsculas indicam diferenças significativas (P < 0,05) entre o PNB e as frações de gelo de cada estágio (I1-I5).

Os sólidos totais apresentaram redução de 75 % entre o controle (BNP) e o concentrado C1, no entanto, os estágios conseguintes obtiveram um comportamento linear crescente em comparação ao estágio C1. Assim, no concentrado C5, foi alcançado um aumento de aproximadamente 64 % em relação ao controle. Esse efeito linear também foi reportado por Jaster *et al.* (2018), com a crioconcentração em blocos de polpa de morango, Orellana-Palma *et al.* (2017a), com suco de laranja e Orellana-Palma *et al.* (2019), com suco de abacaxi. Foi observado que a fração de gelo resultante da crioconcentração apresentaram uma retenção de 67 % de ST no I1, nos demais estágios I2-I5, pode se observar a manutenção da quantidade mínima de ST que ficaram aprisionados nos cristais de gelo. Os resultados observados para os estágios C1 e I1 podem ser explicados pelas propriedades funcionais da torta de noz pecã. Maciel *et al.* (2020) ressaltam que a torta de noz pecã apresentam baixa capacidade de emulsificação e estabilidade, além se ser dependente do pH, podendo também ser atribuído ao perfil das proteínas presentes. Quando comparado a bebida de torta de noz de sapucaia (*Lecythis pisonis* Cambess) reportado por Demoliner *et al.* (2020), pode se observar uma comportamento equivalente para o pH do concentrado e do gelo. Contudo, os estágios C1 e I1 do ST não dispõem do mesmo comportamento, o que pode ser explicado pela propriedades funcionais das tortas de sapucaia e de noz pecã, as quais apresentam características intrínsecas, onde pode-se

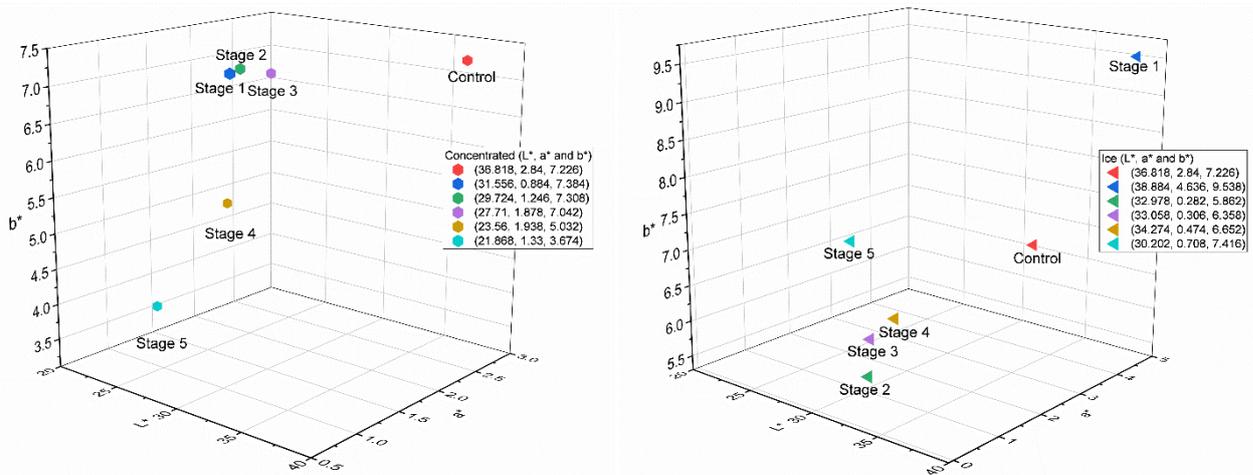
destacar a capacidade de retenção de água e óleo como reportado por Teixeira *et al.* (2018a) e Maciel *et al.* (2020), respectivamente.

O pH foi afetado significativamente ( $P < 0,05$ ) pelos estágios de criocongelamento, representando um perfil linear proporcionalmente inverso ao ST. Foi observado ao longo dos estágios uma leve acidificação com um decréscimo de 7,3 % do C5 frente a BNP (controle). Este efeito inverso pode ser atribuído ao ST das amostras concentradas, que por sua vez aumentam o teor de ácidos orgânicos na BNP criocongelada.

A cor é um fenômeno perceptivo que depende do observador e das condições em que a cor é observada (PATHARE *et al.*, 2013). Os parâmetros da análise instrumental de cor foram influenciados significativamente ( $P < 0,05$ ) pelos estágios da criocongelamento como reportado na tabela 9. A luminosidade ( $L^*$ ) apresentou um decréscimo gradual entre os estágios chegando a 40,61 % (C %) em relação ao BNP. As frações de gelo demonstram no estágio I1 um aumento de 5 %, no entanto mantiveram a tendência e registram no decorrer do processo um decréscimo de 17,97 %.

As coordenadas positivas de  $a^*$  e  $b^*$  indicam tendência à coloração vermelha e amarela em todos os estágios. As frações concentradas demonstram no estágio C1 uma forte redução de 68,87 %, na coordenada  $a^*$  em relação ao controle (BNP), comportamento similar ao observado para o conteúdo de sólidos totais. Por conseguinte, a coordenada  $a^*$  seguiu a tendência de acentuação da tonalidade, apresentando ao final do processo um decréscimo significativo ( $P < 0,05$ ) de 53,17 % (C5). A coordenada  $b^*$  manteve uma estabilidade de C1 a C3, seguido de um decréscimo ( $P < 0,05$ ) de 49,16 % (C5) ao final da criocongelamento. As frações de gelo demonstram no estágio I1 um aumento de 63,24 e 32 % para as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  respectivamente, em relação ao BNP, a coordenada  $a^*$  apresentou ao final do processo um decréscimo de 75,07 % (I5). No entanto a coordenada  $b^*$  apesar do decréscimo inicial I1, ainda apresentou um aumento de 2 % ao final do processo (I5). A Figura 15 ilustra os valores CIELab das amostras concentradas e das frações de gelo após os estágios de criocongelamento.

Figura 15 - Evolução dos parâmetros CIELab no concentrado e na fração de gelo durante os estágios de crioconcentração da bebida de noz pecã (BNP).



O decréscimo acentuado das frações concentradas, o crescimento abrupto dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  no primeiro estágio das frações de gelo (II), bem como o comportamento ao decorrer do processo estão diretamente correlacionados a retenção do conteúdo de sólidos totais durante os estágios da crioconcentração, exibindo para o concentrado ( $r_{L^*} = -0,95$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{a^*} = 0,28$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{b^*} = -0,98$ ,  $P = < 0,001$ ) e para as frações de gelo ( $r_{L^*} = 0,77$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{a^*} = 0,98$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{b^*} = 0,96$ ,  $P = < 0,001$ ). Os dados corroboram com observado por Orellana-Palma *et al.* (2017a), Orellana-Palma *et al.* (2019) e Zielinski *et al.* (2019), os quais destacam que, o escurecimento das amostras pode ser atribuído ao aumento do conteúdo de sólidos no decorrer do emprego da crioconcentração, correlacionando-se também ao aumento do conteúdo de fenólicos totais na fração concentrada (Fenólicos,  $r_{L^*} = -0,95$ ,  $P = < 0,01$ ). Ao comparar com as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  da noz pecã (52,55, 7,19 e 21,46) e sua torta (65,31, 4,61 e 18,05) respectivamente, reportados por Maciel *et al.* (2020), pode se observar que os processos que envolvem a obtenção bebida de noz pecã (controle) seguido das etapas de crioconcentração proporcionam uma redução acentuada em todos os parâmetros. De acordo com reportado por Eitenmiller e Pegg (2009) e USDA (2019), a noz-pecã tem como característica a presença do grupamento flavan-3-ols, os quais são parcialmente responsáveis pela a coloração amarelo alaranjada do BNP. Portanto, o perfil fenólico da variedade de noz pecã influenciará a cor da BNP.

Os parâmetros saturação ( $C^*$ ), ângulo de matiz ( $h^*$ ) e browning index (BI) foram influenciados significativamente ( $P < 0,05$ ) pelas etapas do processo de crioconcentração, (Tabela 9). O  $C^*$  apresentou um direcionamento a neutralidade em função da diminuição da intensidade para as frações concentradas, exibindo uma redução de 49,64 %. Os valores para

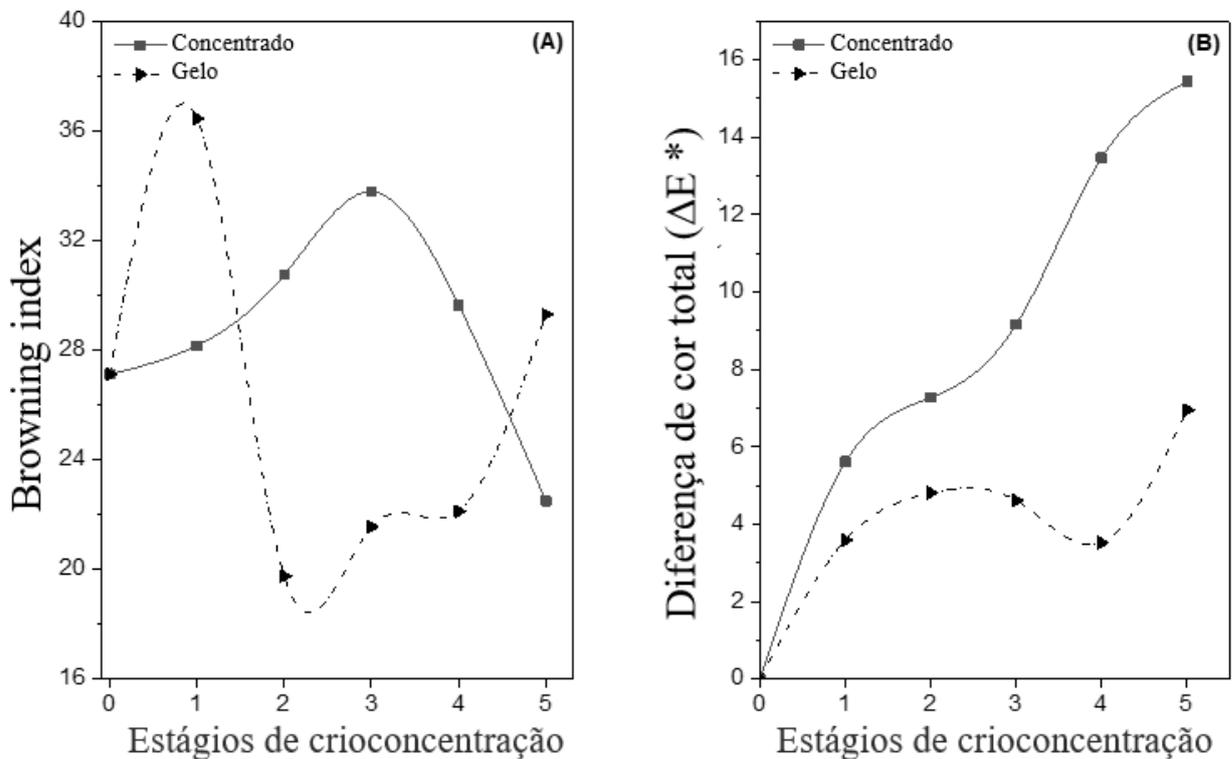
$h^*$  se mantiveram no quadrante entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , estando acima do BNP, confirmando uma tendência a tonalidade amarelo alaranjada, tanto para os concentrados, quanto para as frações de gelo, Figura 16.

Figura 16 – Bebida de noz pecã (BNP) e suas frações concentradas (C1, C2, C3, C4 e C5) e de gelo (I1, I2, I3, I4 e I5) durante os estágios de criocongelamento em blocos.



O BI complementa de forma objetiva o aspecto visual da BNP. Os resultados demonstram haver uma tendência crescente no BI até o estágio 3 (C3) para a fração concentrada. Contudo, o padrão não segue para estágios C4 e C5, gerando frente ao BNP (controle) uma redução de 17,05 % ao fim do processo (C5), representando assim, uma clarificação da fração concentrada. Os resultados do BI estão diretamente correlacionados ao conteúdo de sólidos totais e ao  $C^*$  durante os estágios da criocongelamento por blocos, exibindo para o concentrado ( $r_{ST} = -0,71$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{C^*} = 0,78$ ,  $P = < 0,001$ ) e para as frações de gelo ( $r_{ST} = 0,94$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{C^*} = 0,95$ ,  $P = < 0,001$ ). O browning index e a diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ) no decorrer dos estágios de criocongelamento em blocos são apresentados na figura 17.

Figura 17 – Evolução do browning index (A) e da diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ) (B) da bebida de noz pecã (BNP) durante os estágios de crioconcentração em blocos



O  $\Delta E^*$  variou estatisticamente ( $P < 0,001$ ) de 5,62 a 15,44 para o concentrado e de 3,59 a 6,95 para as frações de gelo. Foi observado um crescimento gradual intensificado entre todos os estágios, apresentando ao final do processo um aumento de 174,73 e 93,59 % para o concentrado e as frações de gelo, respectivamente. Deste modo, as diferenças na percepção da cor durante o processo de crioconcentração em blocos, são em todos os casos, superiores ao limiar de discriminação visual humana ( $\Delta E^* > 3$ ), sendo assim, percebidas visualmente pelo olho humano (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2017a; PATHARE *et al.*, 2013).

#### 4.5 PROPRIEDADES FITOQUÍMICAS E ANTIOXIDADES DA BEBIDA DE NOZ PECÃ

O conteúdo de fenólicos totais, de taninos condensados e de flavonóis totais da bebida de noz pecã e suas frações concentradas (C1, C2, C3, C4 e C5) e de gelo (I1, I2, I3, I4 e I5) obtidas durante os estágios de crioconcentração em blocos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição fitoquímica da bebida de noz pecã e de suas frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos.

Ensaio	Fenólicos Totais (mg AGE 100 g <sup>-1</sup> )	Taninos Condensados (mg QE 100 g <sup>-1</sup> )	Flavonóis Totais (mg CE 100 g <sup>-1</sup> )
BNP	395,29 ± 4,94 <sup>d,A</sup>	57,24 ± 2,08 <sup>e,A</sup>	26,00 ± 4,40 <sup>d,A</sup>
C1	332,79 ± 11,72 <sup>e</sup>	57,19 ± 6,28 <sup>e</sup>	24,62 ± 5,08 <sup>d</sup>
I1	407,66 ± 6,80 <sup>A</sup>	54,00 ± 3,43 <sup>B</sup>	19,98 ± 2,98 <sup>B</sup>
C2	388,14 ± 7,62 <sup>d</sup>	79,89 ± 8,65 <sup>d</sup>	37,00 ± 3,14 <sup>d</sup>
I2	169,97 ± 10,92 <sup>C</sup>	34,03 ± 1,24 <sup>E</sup>	9,50 ± 0,64 <sup>C</sup>
C3	761,01 ± 24,55 <sup>c</sup>	160,02 ± 12,50 <sup>c</sup>	123,64 ± 9,17 <sup>c</sup>
I3	138,67 ± 1,01 <sup>D</sup>	39,16 ± 3,65 <sup>D</sup>	10,92 ± 1,44 <sup>C</sup>
C4	903,85 ± 18,76 <sup>b</sup>	251,11 ± 15,41 <sup>b</sup>	210,52 ± 8,64 <sup>b</sup>
I4	131,90 ± 5,11 <sup>D</sup>	40,80 ± 1,47 <sup>D</sup>	13,16 ± 1,97 <sup>C</sup>
C5	1008,03 ± 23,97 <sup>a</sup>	400,24 ± 25,25 <sup>a</sup>	264,42 ± 10,70 <sup>a</sup>
I5	245,79 ± 23,81 <sup>B</sup>	48,57 ± 2,21 <sup>C</sup>	24,70 ± 3,76 <sup>A,B</sup>

\* a,b,c,Dentro de uma coluna, diferentes letras minúsculas indicam diferenças significativas (P <0,05) entre o PNB ( ) e a frações concentradas de cada estágio (C1-C5).

A, B, C,Dentro de uma coluna, diferentes letras maiúsculas indicam diferenças significativas (P <0,05) entre o PNB e a frações de gelo de cada estágio (I1-I5).

Os valores de fenólicos totais da PNB foram de 395,29 mg AGE 100 g<sup>-1</sup>, enquanto o teor de taninos e flavonóis foram de 57,24 mg QE 100 g<sup>-1</sup> e 26,00 mg CE 100 g<sup>-1</sup>. No entanto, pode se observar que os valores de fenólicos e taninos são inferiores ao extrato aquoso da torta de noz pecã (501,09 mg AGE 100 g<sup>-1</sup> e 553,88 mg CE 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente). Essa diferença entre resultados, já era esperada por motivos metodológicos, uma vez que a PNB foi obtida em concentrações (m/v) utilizando um Ultra-Turrax homogenizer a 25 °C para o processamento, além do uso do prussiam blue como método de quantificação. A determinação por meio do prussiam blue foi realizada em função da sua simplicidade, baixo consumo de reagente e de tempo além de sua superior seletividade. Quando comparado ao Folin-Ciocalteu, pode ser

observar que o mesmo não apresenta interferência de algumas substâncias redutoras, como polifenóis, dióxido de enxofre, ácidos orgânicos incluindo ácido ascórbico, açúcares (frutose e sacarose) e alguns aminoácidos (MARGRAF *et al.*, 2015).

Os fenólicos, taninos e o flavonóis totais apresentaram redução de 15,8, 0,07 e 5,2 %, respectivamente, entre o controle e o concentrado C1. Contudo, o conteúdo de fitoquímicos nos estágios concentrados C1-C5 aumentaram significativamente ( $P > 0,05$ ) de forma linear em comparação ao conteúdo inicial. Foi observado no estágio C5, um aumento de aproximadamente 155 %, para os fenólicos, 599 % para os taninos e 917 % para flavonóis em comparação com o controle (PNB). Efeito linear similar também foi observada com amostras líquidas como suco de maçã (ZIELINSKI *et al.*, 2019), extrato aquoso de erva mate (NUNES *et al.*, 2015), extrato de café (MORENO *et al.*, 2014), suco de laranja (ORELLANA-PALMA; GONZÁLEZ; PETZOLD, 2019), suco de blueberry e abacaxi (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2017b; PETZOLD *et al.*, 2015). Quando comparado a bebida da torta de noz de sapucaia (*Lecythis pisonis Cambess*) reportado por Demoliner *et al.* (2020) pode se observar uma proximidade dos resultados, os autores utilizando 5 estágios de crioconcentração em blocos e conseguiram um aumento de 194 % do teor de fenólicos no C5 em relação ao controle. Zielinski *et al.* (2019) avaliando suco das maçãs, Red Delicious e Granny Smith, conseguiram um aumento de 257 e 284 % respectivamente, no teor de fenólicos utilizando 3 estágios de crioconcentração. O processo de crioconcentração proporcionou uma fração líquida com elevados valores de ST, compostos fitoquímicos e cor atraente, preservando importantes compostos bioativos termolábeis no concentrado final da bebida de noz pecã.

A atividade de eliminação de radicais pelos ensaios FRAP, CUPRAC, TRC, DPPH E IPL mostram diferença significativa ( $P < 0,01$ ) entre todos os estágios. O perfil antioxidante composto pelos ensaios FRAP, CUPRAC, TRC, DPPH E IPL apresentaram nos estágios concentrados C1-C5 um aumento significativo ( $P > 0,05$ ) com um padrão linear crescente. O conteúdo antioxidante da bebida de noz pecã e suas frações concentradas (C1, C2, C3, C4 e C5) e de gelo (I1, I2, I3, I4 e I5) obtidas durante os estágios de crioconcentração em blocos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Perfil antioxidante da bebida de noz pecã e de suas frações concentradas (C) e de gelo (I) durante os estágios da crioconcentração em blocos.

	FRAP	CUPRAC	TRC	DPPH	IPL
Ensaio	(mg AAE 100 g <sup>-1</sup> )	(mg AAE 100 g <sup>-1</sup> )	(mg QE 100 g <sup>-1</sup> )	(% inibição)	(% inibição)
BNP	132,31 ± 4,10 <sup>e,B</sup>	227,68 ± 11,42 <sup>e,B</sup>	258,69 ± 9,50 <sup>d,A</sup>	40,93 ± 1,67 <sup>d,B</sup>	44,94 ± 0,79 <sup>f,B</sup>
C1	133,32 ± 12,30 <sup>e</sup>	240,93 ± 17,23 <sup>e</sup>	159,66 ± 9,70 <sup>f</sup>	32,70 ± 0,70 <sup>e</sup>	46,63 ± 2,21 <sup>e</sup>
I1	155,33 ± 5,72 <sup>A</sup>	280,92 ± 6,83 <sup>A</sup>	202,74 ± 4,12 <sup>B</sup>	42,64 ± 0,40 <sup>A</sup>	46,62 ± 0,90 <sup>A</sup>
C2	160,73 ± 14,81 <sup>d</sup>	312,44 ± 22,16 <sup>d</sup>	219,08 ± 12,02 <sup>e</sup>	43,82 ± 0,63 <sup>c</sup>	52,43 ± 1,15 <sup>d</sup>
I2	99,75 ± 8,83 <sup>D</sup>	147,97 ± 15,89 <sup>C</sup>	15,97 ± 1,84 <sup>F</sup>	13,82 ± 0,82 <sup>D,E</sup>	21,69 ± 0,72 <sup>E</sup>
C3	341,08 ± 15,47 <sup>c</sup>	575,16 ± 14,92 <sup>c</sup>	483,85 ± 5,20 <sup>c</sup>	41,31 ± 0,76 <sup>d</sup>	53,98 ± 2,11 <sup>c</sup>
I3	96,66 ± 3,81 <sup>D</sup>	145,72 ± 8,57 <sup>C</sup>	41,30 ± 18,05 <sup>E</sup>	12,71 ± 0,83 <sup>E</sup>	31,22 ± 2,31 <sup>C</sup>
C4	504,41 ± 17,47 <sup>b</sup>	1020,95 ± 24,44 <sup>b</sup>	889,28 ± 31,02 <sup>b</sup>	65,99 ± 0,69 <sup>b</sup>	68,06 ± 0,74 <sup>b</sup>
I4	89,85 ± 6,49 <sup>D</sup>	134,98 ± 3,31 <sup>C</sup>	83,79 ± 14,71 <sup>D</sup>	15,60 ± 0,99 <sup>D</sup>	30,03 ± 0,53 <sup>D</sup>
C5	747,43 ± 23,36 <sup>a</sup>	1312,19 ± 66,00 <sup>a</sup>	1393,73 ± 14,21 <sup>a</sup>	76,45 ± 0,89 <sup>a</sup>	73,89 ± 1,21 <sup>a</sup>
I5	107,31 ± 2,13 <sup>C</sup>	132,14 ± 25,86 <sup>C</sup>	95,73 ± 6,17 <sup>C</sup>	26,48 ± 0,80 <sup>C</sup>	33,78 ± 1,17 <sup>C</sup>

<sup>a,b,c</sup>Dentro de uma coluna, diferentes letras minúsculas indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre o PNB e a frações concentradas de cada estágio (C1-C5).

<sup>A, B, C</sup>Dentro de uma coluna, diferentes letras maiúsculas indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre o PNB e a frações de gelo de cada estágio (I1-I5).

As amostras que chegaram ao estágio C5 apresentaram os maiores valores para atividade antioxidante, sendo observado um aumento de aproximadamente 463 % para FRAP, 476 % para CUPRAC, 438 % para TRC, 86 % para DPPH e 64% para IPL, em comparação com o controle (PNB). O aumento do perfil antioxidante também foi observado com amostras líquidas como bebida de iogurte enriquecido com polpa de morango (JASTER *et al.*, 2018) suco de maçã (ZIELINSKI *et al.*, 2019), bebida da torta de noz de sapucaia (DEMOLINER *et al.*, 2020), suco de laranja (ORELLANA-PALMA; GONZÁLEZ; PETZOLD, 2019), suco de blueberry e abacaxi (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2017b; PETZOLD *et al.*, 2015) e extrato de café (MORENO *et al.*, 2014).

O aumento na atividade antioxidante pode ser atribuído a manutenção e a concentração da composição fenólica da BNP em cada etapa do processo de crioconcentração em blocos. Dentre os compostos que estão diretamente relacionados ao perfil antioxidante pode se destacar as antocianidinas, catequina, epigallocatequina, epicatequina, epigallocatequina e proantocianidinas (USDA, 2019) e o ácido gálico e elágico (DE LA ROSA *et al.*, 2014). De acordo com a análise de correlação linear, pode-se observar correlações positivas entre o perfil antioxidante e a retenção do conteúdo de fenólicos ( $r_{FRAP} = 0,95$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{CUPRAC} = 0,96$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{TRC} = 0,94$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{DPPH} = 0,87$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{IPL} = 0,92$ ,  $P = < 0,001$ ), de taninos ( $r_{FRAP} = 0,99$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{CUPRAC} = 0,98$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{TRC} = 0,98$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{DPPH} =$

= 0,94,  $P < 0,001$ ;  $r_{IPL} = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ) e de flavonóis ( $r_{FRAP} = 0,98$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{CUPRAC} = 0,99$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{TRC} = 0,97$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{DPPH^*} = 0,93$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{IPL} = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ).

Cada ensaio tem suas próprias características termodinâmicas e cinéticas exclusivas, e o poder oxidante de cada reagente contra um determinado antioxidante em um tempo fixo é naturalmente diferente do de outro. Deste modo, a avaliação multissistêmica envolvendo mecanismo baseados na transferência de átomos de hidrogênio, transferência de elétrons, especialmente complexos de metal utilizando Fe (III) ou Cu (II), redução dos compostos hidrofílicos, lipofílicos e tióis além da inibição da peroxidação lipídica (quelação de metais) que simula as condições fisiológicas de oxidação lipídica *in vivo*, propícia a formação de um perfil antioxidante para a BNP, possibilitando assim a visualização do quadro completo da ação antioxidante além de ser um claro indicador da potencial atividade antioxidante da BNP e dos seus estágios crioconcentrado.

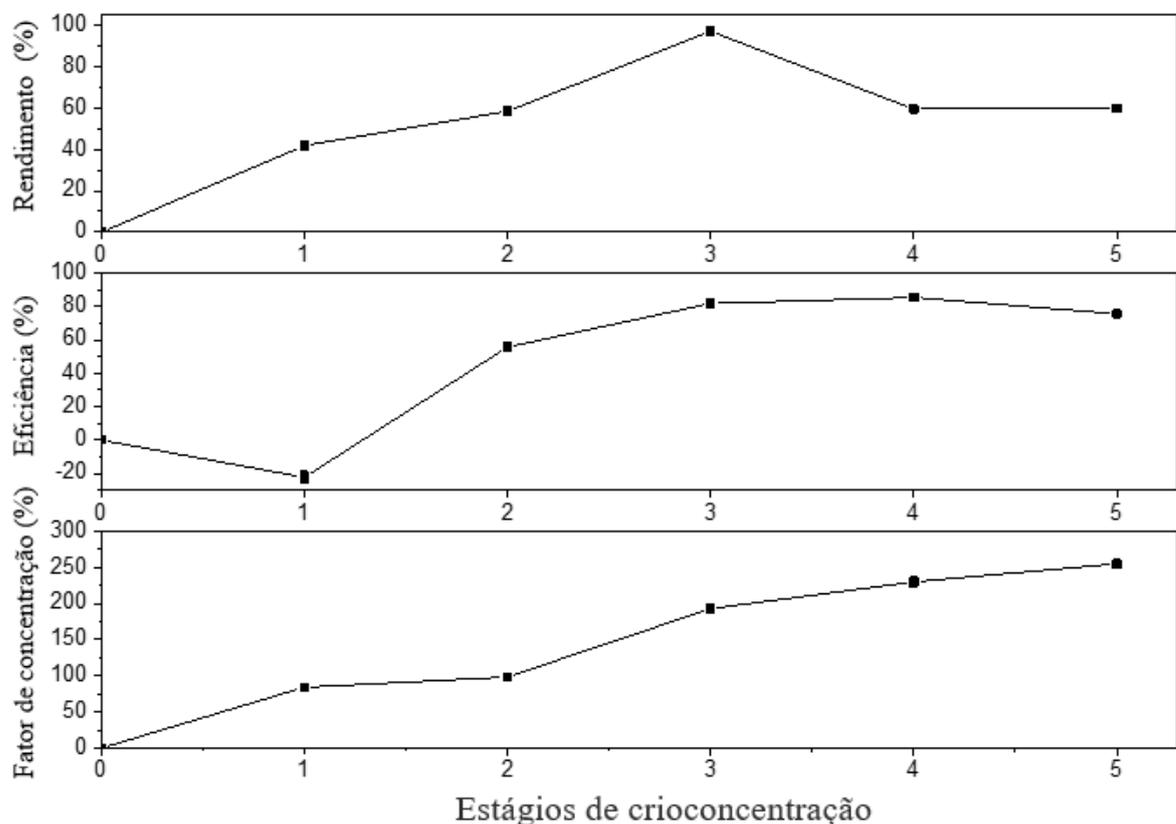
Apak *et al.* (2016) ressaltam que em função dos mecanismos de ação, os ensaios baseados na inibição da peroxidação lipídica são conhecidos por se correlacionarem fracamente com os ensaios baseados em transferência de átomos de hidrogênio ou transferência de elétrons. No entanto o presente estudo pode observar fortes correlações positivas entre os métodos de avaliação antioxidante e o índice de peroxidação lipídica (IPL), o que significa que os antioxidantes presentes na BNP, além de possuir um elevado valor de capacidade antioxidante total, também apresentam um enorme potencial de desempenho na prevenção / retardo da peroxidação lipídica. De acordo com a análise de correlação linear, pode-se observar fortes correlações positivas entre os métodos de avaliação antioxidante, FRAP ( $r_{CUPRAC} = 0,98$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{TRC} = 0,99$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{DPPH^*} = 0,93$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{IPL^*} = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ), CUPRAC ( $r_{TRC} = 0,98$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{DPPH^*} = 0,96$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{IPL} = 0,98$ ,  $P < 0,001$ ), TRC ( $r_{DPPH^*} = 0,96$ ,  $P < 0,001$ ;  $r_{IPL^*} = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ) e DPPH ( $r_{IPL} = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ).

#### 4.6 PARÂMETROS DO PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO EM BLOCOS DA BEBIDA DE NOZ PECÃ

O rendimento do concentrado aumentou significativamente ( $P < 0,05$ ), a cada estágio. Observou-se um crescimento linear até o estágio C3, o qual apresentou o valor máximo de rendimento, atingindo 98,16%, seguido de um decréscimo e conseguinte estabilização na faixa entre 50 e 60 %. O rendimento do concentrado é diretamente relacionado ao aumento do teor de fenólicos totais nos concentrados. Os valores de rendimento máximo no estágio C3 são

superiores aos observados com amostras líquidas como suco de maçã (75 e 79%) (ZIELINSKI *et al.*, 2019) e 85 % (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2020), leite de cabra adicionado de NaCl (85 e 92%) (CANELLA *et al.*, 2020), suco de laranja (60%) (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2017a) e suco de blueberry (72%) (ORELLANA-PALMA *et al.*, 2017b). A evolução do rendimento do concentrado (Y), da eficiência do processo (eff) e do fator de concentração (FC) são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Evolução do rendimento do concentrado (Y), da eficiência do processo (eff) e do Fator de concentração (FC) em relação aos fenólicos totais em cada estágio de crioconcentração.



Foi observado um comportamento linear para fator de concentração (FC), o qual seguiu a tendência de crescimento até o último estágio, apresentando valores de 84,1 % (C1), 98,3 % (C2), 192,9 % (C3), 229,6 % (C4) e 254,9 % (C5), estando diretamente relacionados ao aumento no conteúdo de fenólicos totais nos concentrados.

A eficiência do processo (eff) aumentou significativamente ( $P < 0,05$ ), a cada estágio. Observou-se a elevação progressiva a partir do estágio C1 até o estágio C4, o qual apresentou o valor máximo de eficiência, atingindo valores 85,46 %, seguido de um decréscimo no C5 para

75,6%. Sánchez *et al.* (2011) ressaltam que diminuição na eficiência do processo é o resultado do aumento da retenção de solutos no gelo. Acredita-se que devido ao aumento da viscosidade da solução com o aumento da concentração, os solutos se acumulam na interface gelo-líquido e a difusão desses sólidos para fora da interface é mais lenta. Valores próximos são reportados para suco de maçã (ZIELINSKI *et al.*, 2019; ORELLANA-PALMA *et al.*, 2020), leite de cabra adicionado de NaCl (CANELLA *et al.*, 2020) e suco de mirtilo e abacaxi (PETZOLD *et al.*, 2015). A eficiência de processo pode ser relacionada com o conteúdo do composto de interesse aprisionado no gelo. A alta eficiência do processo de crioconcentração desses estudos está diretamente relacionada ao teor de sólidos totais presentes no extrato, ou seja, quanto maior for o teor de sólidos totais no concentrado, maior será a eficiência do processo de crioconcentração em blocos. De acordo com a análise de correlação linear, pode-se observar fortes correlações positivas entre os sólidos totais a o perfil fitoquímico, ST ( $r_{\text{fenólicos}} = 0,91$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{\text{taninos}} = 0,98$ ,  $P = < 0,001$  e  $r_{\text{flavonóis}} = 0,95$ ,  $P = < 0,001$ ) e também em relação ao perfil antioxidante ST ( $r_{\text{FRAP}} = 0,99$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{\text{CUPRAC}} = 0,98$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{\text{TRC}^*} = 0,99$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{\text{DPPH}^*} = 0,95$ ,  $P = < 0,001$ ;  $r_{\text{IPL}^*} = 0,95$ ,  $P = < 0,001$ ).

Uma validação do processo de crioconcentração foi realizada entre os resultados encontrados para as relações de massa de gelo experimental ( $W_e$ ) e a predita ( $W_p$ ). Uma boa concordância foi observada entre as proporções de massa de gelo experimental ( $W_e$ ) e predita ( $W_p$ ), ao longo dos ciclos de crioconcentração. O valor máximo de RMS ao longo dos estágios do processo de crioconcentração, foi observado no estágio C3 (RMS = 17,67 %). Esse desempenho pode ser atribuído ao aumento da porcentagem do concentrado ao longo dos estágios. Conforme relatado por Lewicki (2000), valores de RSM inferiores a 25%, representam um bom ajuste.

## 5. CONCLUSÕES

A prensagem a frio da noz pecã resultou em uma torta de noz pecã (TNP) rica em carboidratos, proteínas, lipídios, fibras e com valor energético reduzido. A TNP se destacou também como fonte de Co, Mg e Mn, elementos essenciais para o funcionamento do organismo humano.

A análise da morfologia e das propriedades funcionais foram fundamentais para o entendimento de propriedades importantes para a utilização da TPN como um possível ingrediente em produtos de panificação para substituir outros tipos de farinhas.

A TNP apresenta-se como uma matriz de elevado teor de compostos fenólicos e taninos, cuja recuperação mostrou ser dependente do solvente utilizado para a extração, o que também causa impacto direto nas propriedades antioxidantes. A modelagem de misturas simplex-centroide permitiu a obtenção da melhor misturas de solventes. Assim, as ferramentas matemáticas e estatísticas aplicadas foram capazes de fornecer um método de extração otimizado e gerar modelos matemáticos com capacidade de predição satisfatória.

A bebida de noz pecã obtida da TNP foi de fácil preparo e as frações obtidas após a crioconcentração em blocos forneceram alimentos com compostos bioativos e atividade antioxidante. Os resultados obtidos indicaram que a TNP e a BNP representam alto potencial tecnológico, constituindo-se em uma alternativa promissora para a indústria alimentícia. As aplicações industriais da torta de noz-pecã e outras matérias-primas semelhantes, que muitas vezes são comercialmente negligenciadas, deveriam ser encorajadas em diversos setores da indústria de alimentos como forma de aumentar o valor nutricional e , agregar valor a este coproduto. Trabalhos futuros devem explorar o desenvolvimento de novos produtos a partir desta importante matéria prima.

## REFERÊNCIAS

- ABNC, (Associação Brasileira de Nozes, Castanhas e Frutas Secas). **Safra 2021 da noz-pecã traz boas expectativas aos produtores e indústrias**. Disponível em: <<https://www.abncnuts.org.br/safra-2021-da-noz-pecã-traz-boas-expectativas-aos-produtores-e-industrias/>>. Acesso em: 10 abr. 2021.
- AIDER, M.; DE HALLEUX, D.; MELNIKOVA, I. Skim milk whey cryoconcentration and impact on the composition of the concentrated and ice fractions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, n. 1, p. 80–88, mar. 2009.
- AIRES, A. Phenolics in Foods: Extraction, Analysis and Measurements. In: **Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications**. [s.l.] InTech, 2017.
- ALASALVAR, C.; SHAHIDI, F. **Tree nuts : composition, phytochemicals, and health effects**. [s.l.] CRC Press, 2009.
- ALI, H. M.; ALMAGRIBI, W.; AL-RASHIDI, M. N. Antiradical and reductant activities of anthocyanidins and anthocyanins, structure–activity relationship and synthesis. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1275–1282, mar. 2016.
- AOAC, (Association of Official Agricultural Chemists). **Stakeholder panel on strategic food analytical methods (SPSFAM)**. Association of Official Agricultural Chemists, 2013. Disponível em: <[http://www.aoac.org/aoac\\_prod\\_imis/aoac\\_docs/spsfam/mtgdocs/031313\\_spsfam\\_meeting\\_minutes.pdf](http://www.aoac.org/aoac_prod_imis/aoac_docs/spsfam/mtgdocs/031313_spsfam_meeting_minutes.pdf)>.
- AOAC, (Association of Official Agricultural Chemists) **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. Association of Official Agricultural Chemists, 18. ed. Maryland, USA: 2005.
- APAK, R. *et al.* Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 4, p. 413–419, 2007.
- APAK, R. *et al.* Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 5, p. 957–998, 2013.
- APAK, R. *et al.* Antioxidant Activity/Capacity Measurement. 1. Classification, Physicochemical Principles, Mechanisms, and Electron Transfer (ET)-Based Assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 5, p. 997–1027, 2016.
- ASCHNER, M. *et al.* Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 221, n. 2, p. 131–147, 2007.
- ATANASOV, A. G. *et al.* Pecan nuts: A review of reported bioactivities and health effects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71, p. 246–257, 2018.
- BAŞ, D.; BOYACI, İ. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 836–845, 2007.
- BELÉN, F. *et al.* One option for the management of wastewater from tofu production: Freeze concentration in a falling-film system. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 364–373, 2012.
- BENEDETTI, S. *et al.* Antioxidant properties of tofu whey concentrate by freeze concentration and nanofiltration processes. **Journal of Food Engineering**, v. 160, p. 49–55, 2015.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.

- BERKER, K. I. *et al.* Modified Folin-Ciocalteu antioxidant capacity assay for measuring lipophilic antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 20, p. 4783–4791, 2013.
- BOSCARDIN, J.; CORRÊA COSTA, E. Pecan in Brazil: An entomological review. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 456–468, 2018.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, jan. 1995.
- BRASIL, **Agrostat - Estatísticas de Comercio Exterior do Agronegócio Brasileiro**. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2019. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/pages/AGROSTAT.html>>
- BRASIL, **Glossário Ilustrado de Morfologia**. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1. ed. Brasília - DF: Secretaria de Defesa Agropecuária. Mapa/ACS, 2009.
- BROWN, J. E. *et al.* Structural dependence of flavonoid interactions with Cu<sup>2+</sup> ions: implications for their antioxidant properties. **The Biochemical journal**, v. 330, p. 1173–1178, 1998.
- BUTHELEZI, N. M. D. *et al.* Destructive and non-destructive techniques used for quality evaluation of nuts: A review. **Scientia Horticulturae**, v. 247, p. 138–146, mar. 2019.
- CÁMARA-MARTOS, F.; MORENO-ROJAS, R. Cobalt: Toxicology. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 172–178, 2016.
- CANELLA, M. H. M. *et al.* Optimization of goat milk vacuum-assisted block freeze concentration using response surface methodology and NaCl addition influence. **LWT**, v. 124, p. 109133, 2020.
- CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, v. 51, p. 15–25, 2013.
- CHABAROV, A.; AIDER, M. Mathematical modeling and experimental validation of the mass transfer during unidirectional progressive cryoconcentration of skim milk. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 21, p. 151–159, 2014.
- CHANDRA, S.; SINGH, S.; KUMARI, D. Evaluation of functional properties of composite flours and sensorial attributes of composite flour biscuits. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 6, p. 3681–8, 2015.
- CHANG, S. K. *et al.* Nuts and their co-products: The impact of processing (roasting) on phenolics, bioavailability, and health benefits – A comprehensive review. **Journal of Functional Foods**, v. 26, p. 88–122, 2016.
- CONAB; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Boletim da Sociobiodiversidade. **Boletim Sociobiodiversidade**, v. 02, n. 3, p. 1–76, 2018.
- CORDAIN, L. *et al.* Origins and evolution of the Western diet: health implications for the 21st century. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, n. 2, p. 341–354, 2005.
- CRAFT, B. D. *et al.* Phenol-Based Antioxidants and the In Vitro Methods Used for Their Assessment. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 2, p. 148–173, 2012.
- DAKER, M. *et al.* Antioxidant from maize and maize fermented by *Marasmiellus* sp. as stabiliser of lipid-rich foods. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1092–1098, 2008.

- DE LA ROSA, L. A. *et al.* 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.
- DEMOLINER, F. *et al.* Improving the nutritional and phytochemicals compounds of a plant-based milk of sapucaia nut cake using block freeze concentration. **International Journal of Food Science & Technology**, p. ijfs.14568, 2020.
- DOMÍNGUEZ-AVILA, J. A. *et al.* The pecan nut (*Carya illinoensis*) and its oil and polyphenolic fractions differentially modulate lipid metabolism and the antioxidant enzyme activities in rats fed high-fat diets. **Food Chemistry**, v. 168, p. 529–537, fev. 2015.
- DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, G.; MARINA, M. L.; PLAZA, M. Strategies for the extraction and analysis of non-extractable polyphenols from plants. **Journal of Chromatography A**, v. 1514, p. 1–15, 2017.
- EFSA, (European Food Safety Authority). Dietary Reference Values for nutrients Summary report. **EFSA Supporting Publications**, v. 14, n. 12, p. e15121E, 2017.
- EITENMILLER, R. R.; PEGG, R. B. Compositional Characteristics and Health Effects of Pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]. In: CESARETTIN, A.; FERREDOON, S. (Eds.). . **Tree Nuts: Composition, Phytochemicals, and Health Effects**. Boca Raton: CRC Press, p. 259–278, 2009.
- EL HAWARY, S. S. *et al.* Phenolic content and anti-hyperglycemic activity of pecan cultivars from Egypt. **Pharmaceutical Biology**, v. 54, n. 5, p. 788–798, 2016.
- EZEH, O.; GORDON, M. H.; NIRANJAN, K. Enhancing the recovery of tiger nut (*Cyperus esculentus*) oil by mechanical pressing: Moisture content, particle size, high pressure and enzymatic pre-treatment effects. **Food Chemistry**, v. 194, p. 354–361, 2016.
- FIESP, **Produção de castanhas e nozes no Brasil está aquém de seu potencial, dizem especialistas – FIESP**. Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/noticias/producao-de-castanhas-e-nozes-no-brasil-esta-aquem-de-seu-potencial-dizem-especialistas/>>
- FILIPPINI ALBA, J. M. *et al.* Critérios e indicadores edafoclimáticos para o cultivo da noqueira-pecã no sul do Brasil. **Embrapa Clima Temperado - Documentos (INFOTECA-E)**, p. 17, 2018.
- FIRESTONE, D. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. Third edit ed. Urbana, IL: AOCS press, 2013.
- FRONZA, D. *et al.* Pecan cultivation: general aspects. **Ciência Rural**, v. 48, n. 2, fev. 2018.
- GHARIBZAHEDI, S. M. T.; JAFARI, S. M. The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 119–132, 2017.
- GONG, Y.; PEGG, R. B. Tree nut oils: Properties and processing for use in food. In: **Specialty Oils and Fats in Food and Nutrition**. Woodhead Publishing, p. 65–86, 2015.
- GOOGLE LLC. **Relatório sobre intolerância à lactose**, 2019. Disponível em: <<http://www.google.com.br/search?q=Intolerância+à+lactose>>
- GRANATO, D. *et al.* Chemical perspective and criticism on selected analytical methods used to estimate the total content of phenolic compounds in food matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, 2016.

GRANATO, D.; KARNOPP, A. R.; VAN RUTH, S. M. Characterization and comparison of phenolic composition, antioxidant capacity and instrumental taste profile of juices from different botanical origins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 10, p. 1997–2006, 2015.

GRIN-TAXONOMY, (Germplasm Resources Information Network). **National Plant Germplasm System Germplasm Resources Information Network (GRIN-Taxonomy) USDA Agricultural Research Service**, 2019. Disponível em: <<https://npgsweb.ars-grin.gov/gringlobal/taxonomydetail.aspx?9253>>

GUL, O. *et al.* Effect of high pressure homogenization (HPH) on microstructure and rheological properties of hazelnut milk. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 2017.

GVR, (Grand View Research). **Dairy Alternatives Market Size, Share | Industry Trend Report 2019-2025**, 2019. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dairy-alternatives-market>>

HAMANN, J. J. *et al.* Cultivares de Nogueira-pecã no Brasil. **Documentos - Embrapa Clima Temperado**, p. 43, 2018.

HARNLY, J. Antioxidant methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 64, p. 145–146, 2017.

HOLLMAN, P. C. H. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 9, p. 842–852, 2001.

HORSZWALD, A.; ANDLAUER, W. Characterisation of bioactive compounds in berry juices by traditional photometric and modern microplate methods. **Journal of Berry Research**, v. 1, n. 4, p. 189–199, 2011.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 2005.

HUDTHAGOSOL, C. *et al.* Pecans Acutely Increase Plasma Postprandial Antioxidant Capacity and Catechins and Decrease LDL Oxidation in Humans. **The Journal of Nutrition**, v. 141, n. 1, p. 56–62, 2011.

IBGE, **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2017>>

INC, **Nuts and Dried Fruits Global Statistical Review 2017/2018**. International Nut and Dried Fruit Council Foundation, 2018.

JASTER, H. *et al.* Enhancement of antioxidant activity and physicochemical properties of yogurt enriched with concentrated strawberry pulp obtained by block freeze concentration. **Food Research International**, v. 104, p. 119–125, 2018.

JESKE, S.; ARENDT, E. K. Past, present and future: The strength of plant-based dairy substitutes based on gluten-free raw materials. **Food Research International**, v. 110, p. 42–51, 2018.

JIA, X. *et al.* Dynamic Changes in Phenolics and Antioxidant Capacity during Pecan (*Carya illinoensis*) Kernel Ripening and Its Phenolics Profiles. **Molecules**, v. 23, n. 2, p. 435, 2018.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K.-H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 381–387, 2006.

LEMONTE, A. J.; MORENO-ARENAS, G. On residuals in generalized Johnson SB regressions. **Applied Mathematical Modelling**, v. 67, p. 62–73, 2019.

- LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A. An automated preconcentration system for the determination of manganese in food samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. 4, p. 337–342, 2009.
- LEOPOLDINI, M. *et al.* Antioxidant Properties of Phenolic Compounds: H-Atom versus Electron Transfer Mechanism. **The Journal of the Physical Chemistry A**, v. 108, n. 22, p. 4916–4922, 2004.
- LEOPOLDINI, M.; RUSSO, N.; TOSCANO, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 288–306, 2011.
- LEWICKI, P. P. Raoult's law based food water sorption isotherm. **Journal of Food Engineering**, v. 43, n. 1, p. 31–40, 2000.
- LI, Z. *et al.* Association between maternal and umbilical cord serum cobalt concentration during pregnancy and the risk of preterm birth: The Ma'an shan birth cohort (MABC) study. **Chemosphere**, v. 218, p. 487–492, 2019.
- LING, B. *et al.* Nutritional Quality, Functional Properties, Bioactivity, and Microstructure of Defatted Pistachio Kernel Flour. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 5, p. 689–699, 2016.
- MACIEL, L. G. *et al.* Hibiscus sabdariffa anthocyanins-rich extract: Chemical stability, in vitro antioxidant and antiproliferative activities. **Food and Chemical Toxicology**, v. 113, 2018.
- MACIEL, L. G. *et al.* The potential of the pecan nut cake as an ingredient for the food industry. **Food Research International**, v. 127, p. 108718, 2020.
- MALIK, N. S. A. *et al.* Phenolic compounds and fatty acid composition of organic and conventional grown pecan kernels. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, n. 13, p. 2207–2213, 2009.
- MAPA, **CultivarWeb - Nogueira-pecã (Carya illinoensis (Wangenh.) K. Koch) Registro Nacional de Cultivares**. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2019. Disponível em: <[http://sistemas.agricultura.gov.br/snpc/cultivarweb/cultivares\\_registradas.php](http://sistemas.agricultura.gov.br/snpc/cultivarweb/cultivares_registradas.php)>
- MARGRAF, T. *et al.* Comparison between Folin-Ciocalteu and Prussian Blue Assays to Estimate The Total Phenolic Content of Juices and Teas Using 96-Well Microplates. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 11, p. C2397–C2403, 2015.
- MARGRAF, T. *et al.* Effects of geographical origin, variety and farming system on the chemical markers and in vitro antioxidant capacity of Brazilian purple grape juices. **Food Research International**, v. 82, p. 145–155, 2016.
- MARTINS, C. R. *et al.* Cultura da noz-pecã para a agricultura familiar. In: **Alternativas para a diversificação da agricultura familiar de base ecológica**. Pelotas: In: WOLFF, L. F.; MEDEIROS, C. A. B. (Ed.). Alternativas para a diversificação da agricultura familiar de base ecológica. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 145 p, 2017.
- MARTINS, C. R. *et al.* Situação e Perspectiva da Nogueira-pecã no Brasil. **Documentos - Embrapa Clima Temperado**, Pelotas: Embrapa Clima Temperado, p. 31, 2018.
- MCKAY, D. L. *et al.* A Pecan-Rich Diet Improves Cardiometabolic Risk Factors in Overweight and Obese Adults: A Randomized Controlled Trial. **Nutrients**, v. 10, n. 3, p. 339, 2018.
- MCWATTERS, K. H.; CHERRY, J. P. Emulsification, foaming and protein solubility properties of defatted soybean, peanut, field pea and pecan flours. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 6, p. 1444–1447, 1977.
- MDIC, **Comex Vis: Principais Produtos Exportados** Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, Ministério da Indústria Comércio Exterior e Serviços, 2019. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/comex-vis/frame-ppe?ppe=1120>>

MICHALKE, B.; FERNSEBNER, K. New insights into manganese toxicity and speciation. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 28, n. 2, p. 106–116, 2014.

MINTEL. **Us sales of dairy milk turn sour as non-dairy milk sales grow 9% in 2015**, Mintel: Global Market Research & Market Insight, 2015. Disponível em: <<https://www.mintel.com/press-centre/food-and-drink/us-sales-of-dairy-milk-turn-sour-as-non-dairy-milk-sales-grow-9-in-2015>>

MIRONCZUK-CHODAKOWSKA, I.; WITKOWSKA, A. M.; ZUJKO, M. E. Endogenous non-enzymatic antioxidants in the human body. **Advances in Medical Sciences**, v. 63, n. 1, p. 68–78, 2018.

MISHRA, V. *et al.* Probiotics as Potential Antioxidants: A Systematic Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 14, p. 3615–3626, 2015.

MIYAWAKI, O. *et al.* Progressive freeze-concentration of apple juice and its application to produce a new type apple wine. **Journal of Food Engineering**, v. 171, p. 153–158, 2016.

MOHAPATRA, D. *et al.* Postharvest Hardness and Color Evolution of White Button Mushrooms (*Agaricus bisporus*). **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. E146–E152, 2010.

MORENO, F. L. *et al.* Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 120, n. 1, p. 158–166, 2014.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1–2, p. 95–111, 2004.

NOSRATPOUR, M.; JAFARI, S. M. Bioavailability of Minerals (Ca, Mg, Zn, K, Mn, Se) in Food Products. **Encyclopedia of Food Chemistry**, p. 148–154, 2019.

NUNES, G. L. *et al.* Microencapsulation of freeze concentrated Ilex paraguariensis extract by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 151, p. 60–68, 2015.

ORELLANA-PALMA, P. *et al.* Retention of Ascorbic Acid and Solid Concentration via Centrifugal Freeze Concentration of Orange Juice. **Journal of Food Quality**, v. 2017, p. 1–7, 2017a.

ORELLANA-PALMA, P. *et al.* Impact of block cryoconcentration on polyphenol retention in blueberry juice. **Food Bioscience**, v. 20, p. 149–158, 2017b.

ORELLANA-PALMA, P. *et al.* Effects of Centrifugal Block Freeze Crystallization on Quality Properties in Pineapple Juice. **Chemical Engineering & Technology**, v. 43, n. 2, p. 355–364, 2019.

ORELLANA-PALMA, P. *et al.* Influence of Cryoconcentration on Quality Attributes of Apple Juice (*Malus Domestica* cv. Red Fuji). **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 959, 2020.

ORELLANA-PALMA, P.; GONZÁLEZ, Y.; PETZOLD, G. Improvement of Centrifugal Cryoconcentration by Ice Recovery Applied to Orange Juice. **Chemical Engineering & Technology**, v. 42, n. 4, p. 925–931, 2019.

ORO, T. *et al.* Evaluación de la calidad durante el almacenamiento de nueces Pecán [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] acondicionadas en diferentes envases. **Grasas y Aceites**, v. 59, n. 02, p. 132–138, 2008.

ORO, T. *et al.* Physicochemical and Sensory Quality of Crude Brazilian Pecan Nut Oil during Storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 10, p. 971–976, 2009.

OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10–36, 2015.

- PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. J. **Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review** *Food and Bioprocess Technology* Springer, 2013.
- PEARCE, K. N.; KINSELLA, J. E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 716–723, 1978.
- PETZOLD, G. *et al.* Block freeze concentration assisted by centrifugation applied to blueberry and pineapple juices. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 30, p. 192–197, 2015.
- PETZOLD, G. *et al.* Freeze concentration as a technique to protect valuable heat-labile components of foods. In: CRC PRESS: BOCA RATON (Ed.). **Innovative processing technologies for foods with bioactive compounds**. 1st. ed. p. 184–190, 2016a
- PETZOLD, G. *et al.* Vacuum-assisted block freeze concentration applied to wine. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 36, p. 330–335, 2016b.
- PHIE, J. *et al.* A diet enriched with tree nuts reduces severity of atherosclerosis but not abdominal aneurysm in angiotensin II-infused apolipoprotein E deficient mice. **Atherosclerosis**, v. 277, p. 28–33, 2018.
- PLAZA, M. *et al.* Substituent Effects on in Vitro Antioxidizing Properties, Stability, and Solubility in Flavonoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 15, p. 3321–3333, 2014.
- POLETO, T. *et al.* Métodos de superação de dormência da semente de Nogueira-Pecã *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch. **Revista Árvore**, v. 39, n. 6, p. 1111–1118, 2015.
- PRADO, A. C. P. DO *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activity of Pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] kernel cake extracts. **Grasas y Aceites**, v. 60, n. 5, p. 460–469, dez. 009.
- PRADO, A. C. P. DO *et al.* 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.
- PRICE, M. L.; BUTLER, L. G. Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 1268–1273, 1977.
- PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4290–4302, 2005.
- PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3396–3402, 2000.
- RASEIRA, A. A cultura da noqueira peça (*Carya illinoensis*). **Embrapa Clima Temperado - Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 1990.
- REDDY, S. T.; SOMAN, S. S.; YEE, J. Magnesium Balance and Measurement. **Advances in Chronic Kidney Disease**, v. 25, n. 3, p. 224–229, 2018.
- ROBBINS, K. S. *et al.* Reprint of “Investigation of the antioxidant capacity and phenolic constituents of U.S. pecans”. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 1002–1013, 2015a.
- ROBBINS, K. S. *et al.* Investigation of the antioxidant capacity and phenolic constituents of U.S. pecans. **Journal of Functional Foods**, v. 15, p. 11–22, 2015b.

- RODRÍGUEZ-PÉREZ, C.; SEGURA-CARRETERO, A.; DEL MAR CONTRERAS, M. Phenolic compounds as natural and multifunctional anti-obesity agents: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1–18, 2017.
- ROS, E. Health Benefits of Nut Consumption. **Nutrients**, v. 2, n. 7, p. 652–682, 2010.
- SALVADOR, A. A. *et al.* 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.
- SÁNCHEZ, J. *et al.* Progressive freeze concentration of orange juice in a pilot plant falling film. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 644–651, 2010.
- SÁNCHEZ, J. *et al.* Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: Process and characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 103, n. 2, p. 147–155, 2011.
- SANTOS, O. V *et al.* Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 841–847, 2013.
- SARKIS, J. R. *et al.* Evaluation of the Phenolic Content and Antioxidant Activity of Different Seed and Nut Cakes from the Edible Oil Industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 10, p. 1773–1782, 2014.
- SENER, S. D. Mineral composition of pecan nutmeats. **Journal of Food Science**, v. 41, 1976.
- SHAHIDI, F.; JOHN, J. A. Oxidation and protection of nuts and nut oils. In: **Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications. Volume 2: Management in Different Industry Sectors**. Woodhead Publishing, p. 274–305, 2010.
- SHAHIDI, F.; JOHN, J. A. Oxidative rancidity in nuts. In: **Improving the Safety and Quality of Nuts**. Woodhead Publishing, p. 198–229, 2013.
- SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Measurement of antioxidant activity. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 757–781, 2015.
- SHAKERARDEKANI, A. *et al.* Textural, Rheological and Sensory Properties and Oxidative Stability of Nut Spreads—A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 2, p. 4223–4241, fev. 2013.
- SIES, H. Total Antioxidant Capacity: Appraisal of a Concept. **The Journal of Nutrition**, v. 137, n. 6, p. 1493–1495, 2007.
- SINGANUSONG, R. *et al.* Compositional Changes of Australia-Grown Western Schley Pecans [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] during Maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 406–412, 2003.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. American journal of enology and viticulture. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.
- SPARKS, D. Adaptability of Pecan as a Species. **HORTSCIENCE**, v. 40, n. 5, p. 1175–1189, 2005.
- STATHOPOULOU, M. G. *et al.* Mineral Intake. **Progress in Molecular Biology and Translational Science**, v. 108, p. 201–236, 2012.
- STUETZ, W.; SCHLÖRMANN, W.; GLEI, M. B-vitamins, carotenoids and  $\alpha$ - $\gamma$ -tocopherol in raw and roasted nuts. **Food Chemistry**, v. 221, p. 222–227, 2017.

- TAŞ, N. G.; GÖKMEN, V. Phenolic compounds in natural and roasted nuts and their skins: a brief review. **Current Opinion in Food Science**, v. 14, p. 103–109, 2017.
- TEIXEIRA, G. L. *et al.* Chemical, thermal and rheological properties and stability of sapucaia (*Lecythis pisonis*) nut oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2105–2121, 2018a.
- TEIXEIRA, G. L. *et al.* Sapucaia nut (*Lecythis pisonis* Cambess.) flour as a new industrial ingredient: Physicochemical, thermal, and functional properties. **Food Research International**, v. 109, p. 572–582, 2018b.
- TRIPOLI, E. *et al.* The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. **Nutrition Research Reviews**, v. 18, n. 01, p. 98, 2005.
- UITTERHAEGEN, E.; EVON, P. Twin-screw extrusion technology for vegetable oil extraction: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 212, p. 190–200, 2017.
- USDA, DEPARTMENT OF AGRICULTURE AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE. **USDA Branded Food Products Database . Nutrient Data Laboratory**, 2019. Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/nutrientdata>>
- VALKO, M. *et al.* Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, v. 39, n. 1, p. 44–84, 2007.
- VAN ACKER, S. A. B. E. *et al.* Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, n. 3, p. 331–342, 1996.
- 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.
- WAKELING, L. T. *et al.* Composition of pecan cultivars Wichita and Western Schley [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] grown in Australia. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1277–1281, 2001.
- WAKELING, L. T. *et al.* Microscopic Structure of Opalescent and Nonopalescent Pecans. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 7, p. 2238–2242, 2003.
- WANG, Y. *et al.* Developing Hot Air-Assisted Radio Frequency Drying for In-shell Macadamia Nuts. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 1, p. 278–288, 2014.
- WHO, W. H. O. **Guideline: Sodium intake for adults and children**. Geneva, 2012.
- WU, X. *et al.* Lipophilic and Hydrophilic Antioxidant Capacities of Common Foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 4026–4037, 2004.
- YANG, J.; LIU, R. H.; HALIM, L. Antioxidant and antiproliferative activities of common edible nut seeds. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 1–8, 2009.
- YERMAKOV, A. I.; ARASIMOV, V. V.; YAROSH, N. P. Methods of biochemical analysis of plants. In: **Leningrad: Agropromizdat**. p. 122–142.
- ZAABOUL, F. *et al.* The impact of roasting, high pressure homogenization and sterilization on peanut milk and its oil bodies. **Food Chemistry**, v. 280, p. 270–277, 2019.
- ZEC, M.; GLIBETIC, M. Health Benefits of Nut Consumption. **Reference Module in Food Science**, 2018.

ZHANG, Q.-T. *et al.* Functional properties and structure changes of soybean protein isolate after subcritical water treatment. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 6, p. 3412–21, 2015.

ZIELINSKI, A. A. *et al.* Effect of cryoconcentration process on phenolic compounds and antioxidant activity in apple juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 6, p. 2786–2792, 2019.

ZION MARKET RESEARCH. **Nuts and Seeds Market by Type (Nuts and Seeds), By Distribution Channel (Online and Offline): Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2017 – 2024**, 2018. Disponível em: <<https://globenewswire.com/news-release/2018/07/25/1541808/0/en/Global-Nuts-And-Seeds-Market-Will-Reach-USD-1345-27-Billion-By-2024-Zion-Market-Research.html>>

## ANEXO I

Food Research International 127 (2020) 108718



Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodres](http://www.elsevier.com/locate/foodres)

## The potential of the pecan nut cake as an ingredient for the food industry

Laércio Galvão Maciel<sup>a,\*</sup>, Flávia Letícia Ribeiro<sup>b</sup>, Gerson Lopes Teixeira<sup>a</sup>, Luciano Molognoni<sup>c</sup>,  
Jacobson Nascimento dos Santos<sup>c</sup>, Itaciara Larroza Nunes<sup>a</sup>, Jane Mara Block<sup>a</sup><sup>a</sup> Department of Food Science and Technology, Federal University of Santa Catarina, 88034-001 Florianópolis, SC, Brazil<sup>b</sup> Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil<sup>c</sup> Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA), National Agricultural Laboratory (SLAV/SC/LANAGRO/RS), 88102-600 São José, SC, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

By-product  
Minerals  
Functional properties  
Green solvents  
Simplex-centroid

## ABSTRACT

Pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] cake (PNC) is a co-product from the oil extraction industry and its potential as an ingredient for the food industry are not well known. In this work, the nutritional composition and the functional properties of PNC were studied. Additionally, the influence of different solvents (ethanol, water, and acetic acid) on the phytochemical composition and antioxidant capacity (reducing potential of the hydrophilic compounds – RPHC, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl - DPPH, and total reducing capacity – TRC) of PNC extracts were established using a simplex-centroid design. PNC is a source of carbohydrates, protein, and dietary fiber (40.5; 21.87 and 13.01 g 100 g<sup>-1</sup>, respectively). The PNC exhibited a low energy value when compared to the raw nut (398.8 kcal 100 g<sup>-1</sup> and 645.54 kcal 100 g<sup>-1</sup>, respectively). Mg, Mn and Co (416.74; 23.21 mg 100 g<sup>-1</sup> and 59.00 µg 100 g<sup>-1</sup>, respectively) were the main minerals identified in PNC. The PNC also presented functional properties such as emulsifying and oil absorption capacities and a great ability to absorb water. Using the proposed solvent mixture system, the content of total phenolic compounds and condensed tannins recovered from PNC ranged between 172.43 and 2744.24 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, and 253.42 to 1376.44 mg CE 100 g<sup>-1</sup>, respectively. The antioxidant capacity of the PNC extract was showed through its ability to reduce hydrophilic (172.06–1714.96 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>) to transfer hydrogen atoms (12.55–74.11% scavenging activity) and lipophilic compounds (509.87–2070.80 mg QE 100 g<sup>-1</sup>) using RPHC, DPPH, and TRC methods, respectively. Combining ethanol, water, and acetic acid at 30 °C for 15 min, positively affects the extraction of bioactive compounds from PNC, as well as the antioxidant activity of the extracts. The physico-chemical, functional, phytochemical, and antioxidant properties demonstrate that pecan nut cake may represent a potential ingredient or additive for the food, pharmaceutical, and cosmetic industries.

## 1. Introduction

Diets based on the consumption of a wide variety of vegetables (e.g., fruits, unprocessed cereals, and nuts), a moderate amount of animal protein (preferably fish) and low saturated and trans-fat, such as the Mediterranean diet, have been widely studied in the recent years. The nuts, an important component of these diets, are rich in mono-unsaturated fatty acids, polyphenols, and other phytochemicals involved in many biological functions (Chang, Alasalvar, Bolling, & Shahidi, 2016; Ros, 2010; USDA, 2019). Almond, pistachio, pine nut, macadamia, hazelnut, European walnut, Brazil nut, pecan, and cashew nut are the main nuts sold worldwide (Alasalvar & Shahidi, 2009; INC, 2018).

Globally popular and known for its sensory and nutritional attributes, as well as, for its commercial value, the pecan nut (*Carya*

*illinoensis* (Wangenh.) K. Koch) is among the main nuts sold worldwide (Alasalvar & Shahidi, 2009; INC, 2018). Originally from the southern United States and northern Mexico, pecan nut belongs to the Juglandaceae family. American immigrants introduced the culture of pecan nut in Brazil in the mid-18th century. This nut has been present in the Brazilian agricultural scenario in the last 50 years, and it is currently grown in the states of Minas Gerais, São Paulo, Santa Catarina, and Rio Grande do Sul (Poletto, Muniz, Poletto, & Baggiotto, 2015). In the 2017/18 harvest, the Brazilian production of native (Brazil nut, cashew and baru nuts) and exotic nuts (pecan and macadamia nuts) accounted for 38,850 tons, which represented 0.92% of the total production worldwide. Pecan nut covers more than 6000 ha planted, with a production of 900 tons per year. The production and consumption of nuts have a high potential for growth. As reported by the São Paulo State Federation of Industries, the production of nuts in

\* Corresponding author.

E-mail address: [laercio.nirvana@gmail.com](mailto:laercio.nirvana@gmail.com) (L.G. Maciel).<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108718>

Received 23 May 2019; Received in revised form 21 September 2019; Accepted 28 September 2019

Available online 08 October 2019

0963-9969/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## ANEXO II

Data in brief 28 (2020) 105095



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Data in brief

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/dib](http://www.elsevier.com/locate/dib)

## Data Article

## Dataset on the phytochemicals, antioxidants, and minerals contents of pecan nut cake extracts obtained by ultrasound-assisted extraction coupled to a simplex-centroid design



Laércio Galvão Maciel\*, Gerson Lopes Teixeira, Jane Mara Block

Department of Food Science and Technology, Federal University of Santa Catarina, 88034-001, Florianópolis, SC, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 28 November 2019  
 Received in revised form 20 December 2019  
 Accepted 27 December 2019  
 Available online 7 January 2020

## Keywords:

*Carya illinoensis*  
 Green extraction  
 Mixture design  
 Coefficients of regression  
 Optimization

## ABSTRACT

This article contains a dataset related to the research published in "The potential of the pecan nut cake as an ingredient for the food industry" [1]. A three-component simplex-centroid mixture design coupled with response surface methodology (RSM) was applied to generate statistical models and to analyze the dataset. The method was also applied to evaluate the effect of different solvents (ethanol, water, and acetic acid) on the extraction of bioactive compounds of pecan nut cake (PNC) and its antioxidant activity. Furthermore, simultaneous optimization of the solvent mixture was carried out to predict the optimum point with the best combination of solvents to obtain an extract with enhanced phytochemical composition, as well as high *in vitro* antioxidant activity. The maximization of total phenolic compounds, condensed tannins, and antioxidant activity of the PNC was predicted by the desirability function. A total of 80 interactions were run to provide the best condition for optimization. The combined use of the different solvents enables a higher recovery of the compounds than their isolated use. This dataset may help other researchers on the application of a mixture design to recover phytochemicals from a broad range of co-products such as defatted meals and

\* Corresponding author.

E-mail address: [laercio.nirvana@gmail.com](mailto:laercio.nirvana@gmail.com) (L.G. Maciel).

<https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.105095>

2352-3409/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).