

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 25/06/2020.

**Universidade Estadual Paulista
“Júlio Mesquita Filho”**

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

**Avaliação da capacidade antioxidante e
compostos fenólicos em três sementes
oleaginosas: castanha-do-brasil, castanha de
caju e noz pecã**

Ivânia Santos de Souza

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Alimentos e Nutrição para obtenção
do título de Mestre em Alimentos e
Nutrição.

Área de Concentração: Ciência dos
Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Célia Maria
de Sylos

Coorientador: Prof. Dr. Luís Vitor
Silva do Sacramento

Araraquara

2018

Avaliação da capacidade antioxidante e compostos fenólicos em três sementes oleaginosas: castanha-do-brasil, castanha de caju e noz pecã

Ivânia Santos de Souza

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Alimentos e Nutrição para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição.

Área de Concentração: Ciência dos Alimentos

Orientador: Profa. Dra. Célia Maria de Sylos

Coorientador: Prof. Dr. Luís Vitor Silva do Sacramento

Araraquara

2018

Ficha Catalográfica

Elaborada por Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP – Campus de Araraquara

S726a Souza, Ivânia Santos de
Avaliação da capacidade antioxidante e compostos fenólicos em três sementes oleaginosas: castanha-do-brasil, castanha de caju e noz pecã / Ivânia Santos de Souza. -- Araraquara, 2018. 80 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição. Área de concentração em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Célia Maria de Sylos.
Coorientador: Luís Vitor Silva do Sacramento.

1. Semente. 2. Compostos fenólicos. 3. Ação antioxidante. 4. Castanha. 5. Noz. I. Sylos, Célia Maria de, orient. II. Sacramento, Luís Vitor Silva do, coorient. III. Título.

CAPES: 50700006



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Araraquara



IVÂNIA SANTOS DE SOUZA

Avaliação da capacidade antioxidante e compostos fenólicos em três sementes oleaginosas: castanha-do-brasil, castanha de caju e noz pecã

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Araraquara como requisito para a obtenção do título de Mestre(a) em Alimentos e Nutrição

Araraquara, 25/06/2018

BANCA EXAMINADORA

LUIS VITOR SILVA DO SACRAMENTO
(Coorientador)

SEVERINO MATIAS DE ALENCAR

JOSE PASCHOAL BATISTUTI

Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Seção Técnica de Pós-graduação
Rodovia Araraquara-Jaú, Km 1 - CEP 14801-902 - Araraquara - SP.
- Brasil
tel 16 3301-6900 - fax 16 3301.6901 - posgrad@f FAR.unesp.br

*A Deus pelo fortalecimento durante
toda essa caminhada nada fácil.
Aos meus pais, Maria Lúcia e
Iralci, pelo apoio físico e emocional.
Sem eles, nada disso seria possível.*

Agradecimentos

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao Instituto Federal de São Paulo (IFSP) pelo afastamento que me permitiu desenvolvê-lo e finalizá-lo.

À minha orientadora Profa. Dra. Célia de Sylos pela orientação.

Ao Prof. Dr. Luís Vitor por aceitar ser meu coorientador e por todo apoio e esforço para que esse trabalho fosse concluído.

À Profa. Dra. Magali Monteiro pelas sugestões, incentivo e empréstimo de materiais.

Às professoras Thaís César e Juliana Campos pelo apoio.

Ao Prof. Christiann Davis Tosta do IFSP Matão pelo empréstimo de material e pelo apoio.

À técnica de laboratório Elisene (Lica) pelos ensinamentos e auxílio.

À Bianca Ferreira pelo empenho e auxílio na análise em HPLC.

À Maria Rita e Estela por todo o auxílio prestado.

Aos meus colegas de trabalho do IFSP Matão Guilherme Pegler, Janaína, José Antônio, Yuri e Guilherme Christiani pelas sugestões, apoio e compreensão.

Resumo

Objetivos: Determinar a composição centesimal da castanha-do-brasil, castanha de caju crua e da noz pecã, estabelecer as melhores condições de extração dos compostos fenólicos totais, avaliar sua capacidade antioxidante *in vitro* e identificar os compostos fenólicos presentes. **Métodos:** Foi realizada a composição centesimal utilizando-se o método da AOAC e Bligh & Dyer para os lipídeos. A extração dos compostos fenólicos foi otimizada com os fatores solvente (%) (acetona e etanol) e tempo de extração utilizando-se Planejamento Composto Central. O teor de compostos fenólicos totais foi estimado utilizando-se o método de Folin-Ciocalteu. A capacidade antioxidante foi verificada através do ensaio do ABTS e DPPH. O perfil dos compostos fenólicos foi analisado por HPLC. **Resultados:** Além dos lipídeos, as sementes oleaginosas apresentaram as proteínas como componente majoritário. Na otimização da extração, a porcentagem de solvente e o tempo de extração mais eficiente foi etanol 55,56% e 15,86 min., etanol 70% e 44,14 min., acetona 66,39% e 28,02 min. para a castanha-do-brasil, castanha de caju crua e noz pecã, respectivamente. Nas análises de compostos fenólicos totais e de capacidade antioxidante a noz pecã apresentou valor bem superior à castanha-do-brasil e castanha de caju crua, sendo que essas diferiram estatisticamente entre si apenas no ensaio do DPPH. Os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante demonstraram correlação positiva e significativa. Os compostos fenólicos identificados foram o ácido gálico, presente nas três sementes oleaginosas; a catequina na castanha-do-brasil e na castanha de caju crua e a epicatequina na castanha de caju crua. **Conclusão:** A polaridade contribuiu de forma significativa para a eficiência da extração dos compostos fenólicos. A noz pecã apresentou maior quantidade de compostos fenólicos e de capacidade antioxidante. O ácido gálico foi identificado em todas as sementes oleaginosas analisadas.

Palavras-chave: Semente; Compostos fenólicos; Ação antioxidante; Castanha; Noz.

Abstract

Objectives: To determine the centesimal composition of the Brazil nuts, cashew nuts and pecan nuts, the best phenolic compounds extraction conditions, to evaluate the antioxidant capacity *in vitro* and to identify the phenolic compounds profile. **Methods:** Centesimal composition was performed using the AOAC method and Bligh & Dyer for the lipids. Extraction of the phenolic compounds was optimized with the factors solvent (%) (acetone and ethanol) and extraction time using Central Composite Design. Total phenolic compounds were estimated using the Folin-Ciocalteu method. Antioxidant capacity was verified through the ABTS and DPPH assay. Individual phenolic compounds were analyzed by HPLC. **Results:** In addition to the lipids, nuts showed the proteins as major component. In the optimization of the extraction, the most efficient solvent and extraction time were ethanol 55.56% and 15.86 min., ethanol 70% and 44.14 min., acetone 66.39% and 28.02 min. for Brazil nuts, raw cashew nuts and pecan nuts, respectively. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of pecan nuts presented a much higher value than Brazil nuts and raw cashew nuts, which differed statistically only in the DPPH assay. Phenolic compounds identified were gallic acid, present in all nuts; catechin in Brazil nuts and raw cashew nuts and epicatechin in raw cashew nuts. **Conclusion:** Polarity contributed significantly for extraction efficiency of the phenolic compounds. Pecan nuts showed the highest amount of phenolic compounds and antioxidant capacity. Gallic acid was identified in all nuts analyzed.

Key-words: Seed; Phenolic compounds; Antioxidant; Nuts.

Lista de Apêndices

Apêndice 1. Curvas de calibração dos compostos fenólicos totais da matriz de otimização da noz pecã, castanha-do-brasil e castanha de caju extraídos com etanol.

Apêndice 2. Curva de calibração dos compostos fenólicos totais da matriz de otimização da noz pecã, castanha-do-brasil e castanha de caju crua extraída com acetona.

Apêndice 3. Curvas de calibração dos compostos fenólicos totais da castanha-do-brasil, castanha de caju crua e da noz pecã.

Apêndice 4. Curva de calibração do ensaio DPPH.

Apêndice 5. Curva de calibração do ensaio ABTS.

Apêndice 6. Cromatograma dos padrões de compostos fenólicos.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Apêndices	vi
1. Introdução	8
2. Revisão bibliográfica	9
2.1. Sementes oleaginosas	9
2.1.1. Castanha-do-brasil (<i>Bertholletia excelsa</i>)	10
2.1.2. Castanha de caju (<i>Anacardium occidentale L.</i>)	12
2.1.3. Noz pecã (<i>Carya illinoensis</i>)	14
2.2. Compostos fenólicos	16
2.3. Capacidade antioxidante	18
3. Objetivo	22
3.1. Objetivo Geral	22
3.1.1. Objetivos Específicos	22
4. Material e Métodos	23
4.1. Material	23
Preparo das amostras	23
4.2. Métodos	23
4.2.1 Composição centesimal	23
4.2.2 Extração dos compostos fenólicos	24
4.2.3. Determinação de compostos fenólicos totais	26
4.2.4. Determinação da capacidade antioxidante	26
4.2.4.1. ABTS	26
4.2.4.2. DPPH	27
4.2.5. Perfil de compostos fenólicos	27
4.3. Análise Estatística	28
5. Resultados e Discussão	28
5.1. Composição centesimal	28
5.2. Extração dos compostos fenólicos	31
5.2.1. Compostos fenólicos totais	41

5.3. Capacidade antioxidante	44
5.4 Compostos fenólicos individuais	46
6. Conclusão	51
7. Referências	52
Apêndices	72

1. Introdução

Nos últimos anos tem-se evidenciado o aumento da avaliação da capacidade antioxidante em plantas e principalmente em alimentos, que por sua vez tem sido associado a benefícios a saúde humana (1-2).

Os antioxidantes auxiliam o combate e a prevenção à ação de espécies reativas, radicais livres e o estresse oxidativo da célula que conduzem a diversas formas de dano celular, como a peroxidação de lipídeos de membrana, agressão às proteínas dos tecidos e membranas, às enzimas e DNA, desencadeando inúmeras doenças (3).

Vários estudos têm demonstrado que o aumento do consumo de frutas, vegetais e oleaginosas têm elevado os benefícios à saúde por apresentar compostos fenólicos com atividade antioxidante, que interagem com os radicais livres prevenindo a ativação do oxigênio. Esses compostos auxiliam na prevenção de algumas doenças crônico-degenerativas, incluindo as doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e alguns tipos de câncer (4-5).

No Brasil, a produção das nozes e castanhas tem recebido destaque devido ao aumento da produção e investimentos no setor, sendo criadas associações próprias para essa classe de alimento (6).

As nozes e castanhas possuem muitos nutrientes e são bastante consumidas de várias formas, seja integralmente ou na composição de diversos pratos e produtos. Apesar disso, ainda há poucos trabalhos realizados que abordem os compostos bioativos e seus efeitos na capacidade antioxidante da castanha-do-brasil e da castanha de caju, e principalmente da noz pecã (7-8).

A extração dos compostos bioativos é considerada etapa importante para o êxito das análises. No entanto, na literatura há variados métodos de extração dos compostos fenólicos para plantas e alimentos e em relação às sementes oleaginosas há poucos trabalhos que abordem a extração desses compostos.

6. Conclusão

A otimização do processo extrativo dos compostos fenólicos mostrou que as melhores condições para a castanha-do-brasil foi o etanol 55,56% e tempo 15'51", para a castanha de caju crua foi o etanol 70% e tempo 44'14", para a noz pecã a acetona 66,39% e tempo 28'01". A polaridade, proporcionada pela presença da água, contribuiu de forma significativa para a eficiência das extrações. O teor de compostos fenólicos não diferiu entre a

castanha-do-brasil e a castanha de caju crua, 66,40 e 64,01 mg.100g⁻¹, respectivamente. A noz pecã destacou-se pelo seu alto teor de compostos fenólicos, 776,72 mg.100g⁻¹, diferindo significativamente das castanhas.

A capacidade antioxidante avaliada pelo ensaio ABTS não mostrou diferença significativa entre a castanha-do-brasil e a castanha de caju crua, 23,32 e 24,49 µmol equivalente Trolox.g⁻¹, respectivamente. No ensaio DPPH houve diferença significativa entre as castanhas, 1,20 µmol equivalente Trolox.g⁻¹ na castanha-do-brasil e 2,81 µmol equivalente Trolox.g⁻¹. A noz pecã apresentou diferença significativa em relação às castanhas nos dois ensaios realizados, 238,17 µmol equivalente Trolox.g⁻¹ no ABTS e 142,12 µmol equivalente Trolox.g⁻¹ no DPPH. A correlação entre o teor de compostos fenólicos e a capacidade antioxidante foi positiva e significativa.

Os compostos fenólicos identificados por CLAE nas sementes oleaginosas foram o ácido gálico, a catequina e a epicatequina, sendo observada a presença do ácido gálico nas três sementes oleaginosas.

A noz pecã destacou-se em relação às castanhas devido ao teor de compostos fenólicos e capacidade antioxidante, reforçando a necessidade de mais estudos com essa semente, visto que ainda são escassos.

7. Referências

- (1) Karakaya S, El SN, Tas AA. Antioxidant activity of some foods containing phenolic compounds. *Int J Food Sci Nutr.* 2001; 52 (6): 501-508.
- (2) Johnson R, Bryant S, Huntley AL. Green tea and green tea catechin extracts: an overview of the clinical evidence. *Maturitas* 2012; 73: 280-287.

- (3) Halliwell B, Gutteridge JMC. Free radicals in biology and medicine. 4. ed. New York: Oxford University Press; 2007. cap.1, 3
- (4) Mandel S, Youdim MBH. Catechin polyphenols: neurodegeneration and neuroprotection in neurodegenerative diseases. Free Radic Biol Med 2004; 37 (3): 304-317.
- (5) Subramanian AP, John AA, Vellayappan MV, Balaji A, Jaganathan SK, Supriyanto E et al. Gallic acid: prospects and molecular mechanisms of its anticancer activity. RSC Adv. 2015; 5: 35608-35621.
- (6) Federação Das Indústrias Do Estado De São Paulo (FIESP). FIESP reúne indústria de alimentos, cosméticos e fármacos com produtores de nozes e castanhas. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/noticias/fiesp-reune-industria-de-alimentos-cosmeticos-e-farmacos-com-produtores-de-nozes-e-castanhas>. Acesso em: 29 jul. 2016.
- (7) Davis L, Stonehouse W, Loots DT, Mukuddem-Petersen J, Van Der Westhuizen FH, Hanekom SM, Jerling JC. The effects of high walnut and cashew nut diets on the antioxidant status of subjects with metabolic syndrome. Eur J Nutr 2007; 46: 155–164.
- (8) Bolling BW, Chen CYO, McKay DL, Blumberg JB. Tree nut phytochemicals: composition, antioxidant capacity, bioactivity, impact factors. A systematic review of almonds, Brazils, cashews, hazelnuts, macadamias, pecans, pine nuts, pistachios and walnuts. Nutr Res Rev. 2011; 24: 244–275.
- (9) Costa T, Jorge N. Compostos bioativos benéficos presentes em castanhas e nozes. UNOPAR Cient., Ciênc. biol. Saúde 2011; 13 (3): 195-203.
- (10) Essa MM, Subash S, Dhanalakshmi C, Manivasagam T, Al-Adawi S, Guillemin GJ, Thenmozhi AJ. Dietary supplementation of walnut partially reverses 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine induced

neurodegeneration in a mouse model of Parkinson's disease. *Neurochem Res.* 2015; 40: 1283-1293.

(11) Kornsteiner M, Wagner KH, Elmadfa I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. *Food Chem.* 2006; 98: 381–387.

(12) Alasalvar C, Shahidi F. Natural antioxidants in tree nuts. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2009; 111: 1056-1062.

(13) Vadivel V, Kunyanga CN, Biesalski HK. Health benefits of nut consumption with special reference to body weight control. *Nutrition* 2012; 28:1089-1097.

(14) Maguire LS, O'Sullivan SM, Galvin K, O'Connor TP, O'Brien NM. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. *Int J Food Sci Nutr* 2004; 55 (3): 171-178.

(15) Fernandes P, Cabral JMS. Phytosterols: Applications and recovery methods. *Bioresour Technol* 2007; 98: 2335–2350.

(16) Costa PA, Ballus CA, Teixeira-Filho J, Godoy HT. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. *Food Res Int.* 2010; 43: 1603–1606.

(17) Mackay DS, Jones PJH. Phytosterols in human nutrition: Type, formulation, delivery, and physiological function. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2011; 113: 1427–1432.

(18) Scholz B, Guth S, Engel KH, Steinberg P. Phytosterol oxidation products in enriched foods: occurrence, exposure, and biological effects. *Mol Nutr Food Res* 2015; 59: 1339–1352.

(19) International Nut & Dried Fruit (INC). Nuts & dried fruits statistical yearbook 2016/2017. Disponível em:

https://www.nutfruit.org/files/multimedia/1510229514_1497859419_Statistical_Yearbook_2016-2017.pdf. Acesso em: 9 mar. 2018.

(20) Federação Das Indústrias Do Estado De São Paulo (FIESP). Produção de castanhas e nozes no Brasil está aquém de seu potencial, dizem especialistas. FIESP, 19/10/2017. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/noticias/producao-de-castanhas-e-nozes-no-brasil-esta-aquem-de-seu-potencial-dizem-especialistas/>. Acesso em: 10 mar. 2018.

(21) Müller CH, Figueirêdo FJC, Kato AK, Carvalho JEU, Stein RLB, Silva AB. Coleção Plantar: castanha-do-brasil. Brasília: EMBRAPA, 1995.

(22) Tonini H. Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação. Centro de Inteligência em Florestas, jun. 2007. Disponível em: RL: www.ciflorestas.com.br/conteudo.php?id=102. Acesso em: 27 jul. 2016.

(23) Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística (IBGE). Produção da extração vegetal e da silvicultura: 2016. Rio de Janeiro: IBGE, v. 31, 2017.

(24) Martins L, Silva ZPG, Silveira BC. Produção e comercialização da castanha do brasil (*bertholletia excelsa*, h.b.k) no Estado do Acre - Brasil, 1998-2006. In: Congresso Da Sociedade Brasileira De Economia, Administração E Sociologia Rural, 46, 2008, Rio Branco.

(25) Núcleo De Estudos E Pesquisas Em Alimentação (NEPA). Tabela brasileira de composição de alimentos. 4. ed. Campinas: NEPA, UNICAMP, 2011. 161 p.

(26) Ferreira ES, Silveira CS, Lucien VG, Amaral AS. Caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K). Nutr. Alim Araraquara 2006 abr./jun.; 17 (2): 203-208.

- (27) Secor CL, Lisk DJ. Variation in the selenium content of individual Brazil nuts. *J Food Safe.* 1989; 9: 279-281.
- (28) Burk RF. Selenium, an antioxidant nutrient. *Nutr Clin Care* 2002; 5 (2): 75-79.
- (29) Chunhieng T, Pétritis K, Elfakir C, Brochier J, Goli T, Montet D. Study of selenium distribution in the protein fractions of the Brazil nut, *Bertholletia excelsa*. *J Agric Food Chem.* 2004; 52: 4318-4322.
- (30) Singh S, Singh RP. In vitro methods of assay of antioxidants: an overview. *Food Rev Int.* 2008; 24; 392–415.
- (31) Yang J. Brazil nuts and associated health benefits: a review. *LWT-Food Sci Technol* 2009; 42: 1573–1580.
- (32) Ferrari CKB, Percário S, Silva JCCB, Torres EAFS. An apple plus a brazil nut a day keeps the doctors away: antioxidant capacity of foods and their health benefits. *Curr Pharm Des* 2016; 22: 189-195.
- (33) Ryan E, Galvin K, O'Connor TP, Maguire AR, O'Brien NM. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of brazil, pecan, pine, pistachio and cashew nuts. *J Food Sci Nutr* 2006; 57 (3/4): 219-228.
- (34) John J A, Shahidi F. Phenolic compounds and antioxidant activity of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). *J Funct Foods* 2010; 2: 196-209.
- (35) Borges TH, Rodrigues N, Souza AM, Pereira JA. Effect of different extraction conditions on the antioxidant potential of baru almonds (*Dipteryx alata* Vog.): comparison to common nuts from Brazil. *J Food Nutr Res.* 2014; 53 (2): 180–188.
- (36) Paiva FFA, Silva Neto RM, Pessoa PFAP, Leite LAS. *Processamento de castanha de caju.* Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 53p.

(37) Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Sistema de produção do caju. 2.ed. Jul./2016. Disponível em: https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=7705&p_r_p_-996514994_topicold=10308.

Acesso em: 11 mar. 2018.

(38) Trevisan MTS, Pfundstein B, Haubner R, Würtele G, Spiegelhalder B, Bartsch H et al. Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. *Food Chem Toxicol* 2006; 44: 188–197.

(39) Gómez-Caravaca AM, Verardo V, Caboni MF. Chromatographic techniques for the determination of alkyl-phenols, tocopherols and other minor polar compounds in raw and roasted cold pressed cashew nut oils. *J Chromatogr A* 2010; 1217: 7411-7417.

(40) Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju e Amêndoas Vegetais do Estado do Ceará (SINDICAJU). Perfil do setor. Disponível em: <http://sindicaju.org.br/perfil-do-setor/perfil-do-setor/>. Acesso em: 21 jul. 2016.

(41) Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística (IBGE). Produção Agrícola Municipal: culturas temporárias e permanentes 2016. Rio de Janeiro: IBGE, v. 43, 2017.

(42) Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). Mercado da castanha de caju. 2016. Disponível em: <http://www.sebraemercados.com.br/mercado-da-castanha-de-caju/>. Acesso em: 21 jul. 2016.

- (43) Melo MLP, Maia GA, Silva APV, Oliveira GSF, Figueiredo RW. Caracterização físico-química da amêndoa da castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.) crua e tostada. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, mai./jul. 1998; 18 (2): 184-187.
- (44) United States Department of Agriculture. USDA Food Composition Databases. 2015. Disponível em: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/>. Acesso em: 21 jul. 2017.
- (45) Correia SJ, David JP, David JM. Metabólitos secundários de espécies de Anacardiaceae. *Quím. Nova* 2006; 29 (6): 1287-1300.
- (46) Chandrasekara N, Shahidi F. Effect of roasting on phenolic content and antioxidant activities of whole cashew nuts, kernels, and testa. *J Agric Food Chem.* 2011; 59: 5006–5014.
- (47) Ortiz ERN, Camargo LEA. Doenças da Nogueira Pecan. In: Kimati H. et al. (Eds.). *Manual de fitopatologia: doenças das plantas cultivadas*. 4. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 2005. p. 501–505.
- (48) Poletto T, Lazarotto M, Baggio C, Muniz MFB, Poletto I, Hamann J. J. et al. Análise de características dos frutos de cultivares de noqueira-pecan cultivadas no Rio Grande do Sul. In: *Simpósio De Ensino, Pesquisa E Extensão*, 16, 2012, Santa Maria.
- (49) López RR, Palafox ARN, Medina SM, Ballesteros FGD, Rivera MM. Análisis de rentabilidad del cultivo de nogal pecanero em la costa de hermosillo. *Rev. Mex. Agroneg.* jan./jun. 2014; 34: 872-882.
- (50) Haddad EH, Gaban-Chong N, Oda K, Sabaté J. Effect of a walnut meal on postprandial oxidative stress and antioxidants in healthy individuals. *Nutr. J* 2014; 4 (13): 2-9.

- (51) Domínguez-Avila JA, Alvarez-Parrilla E, López-Díaz JA, Maldonado-Mendoza IE, Gómez-García MC, Rosa LA. 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 Chem.* 2015; 168: 529–537.
- (52) Calcabrini C, De Bellis R, Mancini U, Cucchiari L, Stocchi V, Potenza L. Protective effect of *Juglans regia* L. walnut extract against oxidative DNA damage. *Plant Foods Hum Nutr.* 2017; 72 (2): 192-197.
- (53) Hicyilmaz H, Vural H, Delibas N, Sutcu R, Gultekin F, Yilmaz N. The effects of walnut supplementation on hippocampal NMDA receptor subunits NR2A and NR2B of rats. *Nutr Neurosci.* 2017; 20 (3): 203-208.
- (54) Bouali L, Trabelsi H, Herchi W, Martine L, Albouchi A, Bouzaïen G et al. Analysis of pecan nut (*Carya illinoensis*) unsaponifiable fraction. Effect of ripening stage on phytosterols and phytosterols composition. *Food Chem.* 2014; 164: 309–316.
- (55) Ito H, Okuda T, Fukuda T, Hatano T, Yoshida T. Two novel dicarboxylic acid derivatives and a new dimeric hydrolyzable tannin from walnuts. *J Agric Food Chem.* 2007; 55: 672-679.
- (56) Zhang H, Yu D, Sun J, Liu X, Jiang L, Guo H et al. Interaction of plant phenols with food macronutrients: characterisation and nutritional–physiological consequences. *Nutr Res Rev.* 2014; 27: 1–15.
- (57) Abe LT, Lajolo FM, Genovese MI. Comparison of phenol content and antioxidant capacity of nuts. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 2010; 30 (Supl. 1): 254-259.

- (58) Bakkalbasi E, Yilmaz OM, Yemis O, Artik N. Changes in the phenolic content and free radical-scavenging activity of vacuum packed walnut kernels during storage. *Food Sci Technol Res*, 2013; 19: 105-112.
- (59) Bujdosó G, Végvári G, Hajnal V, Ficzek G, Tóth M. Phenolic profile of the kernel of selected persian walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Not Bot Horti Agrobo* 2014; 42 (1): 24-29.
- (60) Slatnar A, Mikulic-Petkovsek M, Stampar F, Veberic R, Solar A. Identification and quantification of phenolic compounds in kernels, oil and bagasse pellets of common walnut (*Juglans regia* L.). *Food Res Int.* 2015; 67: 255–263.
- (61) Bravo L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutr Rev* 1998; 56 (11): 317-333.
- (62) Winkel-Shirley B. Flavonoid biosynthesis. A colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. *Plant Physiol* 2001; 126: 485-493.
- (63) Ambriz-Pérez DL, Leyva-López N, Gutierrez-Grijalva EP, Heredia JB. Phenolic compounds: natural alternative in inflammation treatment. A review. *Cogent Food & Agriculture* 2016; 2: 1-14.
- (64) Merken HM, Beecher GR. Measurement of food flavonoids by High-Performance Chromatography: a review. *J Agric Food Chem.* 2000; 48 (3): 577-599.
- (65) Naczki M, Shahidi F. Extraction and analysis of phenolics in food. *J Chromatogr A* 2004; 1054 (1-2): 95-111.
- (66) Cheynier V, Comte G, Davies Km, Lattanzio V, Martens S. Plant phenolics: recent advances on their biosynthesis, genetics and ecophysiology. *Plant Physiol Biochem.* 2013; 73: 1-20.

- (67) Wenzel GE. Radicais livres, antioxidantes nutraceuticos: fenolicos e polifenolicos vegetais. São Leopoldo: Ed. UNISINOS, 2012.
- (68) Balasundram N, Sundram K, Samman S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem.* 2006; 99: 191-203.
- (69) Angelo PM, Jorge N. Compostos fenolicos em alimentos: uma breve revisão. *Rev. Inst. Adolfo Lutz* 2007; 66 (1): 1-9.
- (70) Pietta PG. Flavonoids as antioxidants. *J Nat Prod* 2000; 63 (7): 1035-1042.
- (71) Heim KE, Tagliaferro AR, Bobilya DJ. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J Nutr Biochem.* 2002; 13: 572-584.
- (72) Cos P, De Bruyne T, Hermans N, Apers S, Berghe DV, Vlietinck AJ. Proanthocyanidins in health care: current and new trends. *Curr Med Chem* 2003; 10: 1345-1359.
- (73) Kurek-Górecka A, Rzepecka-Stojko A, Górecki M, Stojko J, Sosada M, Świerczek-Zięba G. Structure and antioxidant activity of polyphenols derived from propolis. *Molecules* 2014; 19: 78-101.
- (74) Tapas AR, Sakarkar DM, Kakde RB. Flavonoids as nutraceuticals: a review. *Trop J Pharm Res.* 2008; 7 (3): 1089-1099.
- (75) Lule SU, Xia W. Food phenolics, pros and cons: a review. *Food Rev Int* 2005; 21: 367–388.
- (76) Bueno JM, Ramos-Escudero F, Sáez-Plaza P, Muñoz AM, Navas MJ, Asuero AG. Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part I: General considerations concerning polyphenols and flavonoids. *Crit Rev Anal Chem* 2012; 42: 102–125.

- (77) Roche A, Ross E, Walsh N, O'Donnell K, Williams A, Klapp M et al. Representative literature on the phytonutrients category: phenolic acids. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2017; 57 (6): 1089-1096.
- (78) Lima CAA, Pastore GM, Lima EDPA. Estudo da atividade antimicrobiana dos ácidos anacárdicos do óleo da casca da castanha de caju (CNSL) dos clones de cajueiro-anão precoce CCP-76 e CCP-09 em cinco estágios de maturação sobre microrganismos da cavidade bucal. *Ciênc. Tecnol. Aliment. set./dez.*, 2000; 20 (3): 358-362.
- (79) Fukuda T, Ito H, Yoshida T. Antioxidative polyphenols from walnuts (*Juglans regia* L.). *Phytochemistry* 2003; 63: 795-801.
- (80) Pereira JA, Oliveira I, Sousa A, Ferreira ICFR, Bento A, Estevinho L. Bioactive properties and chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Food Chem Toxicol* 2008; 46: 2103–2111.
- (81) Khoddami A, Wilkes MA, Roberts TH. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules* 2013; 18: 2328-2375.
- (82) Regueiro J, Sánchez-González C, Vallverdú-Queralt A, Simal-Gándara J, Lamuela-Raventós R, Izquierdo-Pulido M. Comprehensive identification of walnut polyphenols by liquid chromatography coupled to linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry. *Food Chem.* 2014; 152: 340-348.
- (83) Ferreira ALA, Matsubara LS. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. *Rev. Assoc. Med. Bras.* 1997; 43 (1): 61-68.
- (84) Ribeiro SMR, Queiroz JH, Pelúzo MCG, Costa NMB, Matta SLP, Queiroz MELR. A formação e os efeitos das espécies reativas de oxigênio no meio biológico. *Biosci J set./dez.* 2005; 21 (3): 133-149.

- (85) Wojtunik-Kulesza K A, Oniszczyk A, Oniszczyk T, Waksmundzka-Hajnos M. The influence of common free radicals and antioxidants on development of Alzheimer's Disease. *Biomed Pharmacother* 2016; 78: 39–49.
- (86) Lushchak VI. Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification. *Chem Biol Interact.* 2014; 224: 164–175.
- (87) Tegeli V, Karpe P, Katve V. Importance of free radical and antioxidant on human health. *JPCBS* 2014; 4 (4): 1038-1050.
- (88) Miller JW, Selhub J, Joseph JA. Oxidative damage caused by free radicals produced during catecholamine autoxidation: protective effects of *O*-methylation and melatonin. *Free Radic Biol Med* 1996; 21 (2): 241-249.
- (89) Newsholme P, Cruzat VF, Keane KN, Carlessi R, Bittencourt Jr PIH. Molecular mechanisms of ROS production and oxidative stress in diabetes. *Biochem J.* 2016; 473: 4527–4550.
- (90) Ullah A, Khan A, Khan I. Diabetes mellitus and oxidative stress: a concise review. *Saudi Pharm J* 2016; 24: 547-553.
- (91) Niemann B, Rohrbach S, Miller MR, Newby DE, Fuster V, Kovacic JC. Oxidative stress and cardiovascular risk: obesity, diabetes, smoking, and pollution. *J Am Coll Cardiol* 2017; 70 (2): 230-251.
- (92) Umeno A, Bijua V, Yoshida Y. In vivo ROS production and use of oxidative stress-derived biomarkers to detect the onset of diseases such as Alzheimer's disease, Parkinson's disease, and diabetes. *Free Radic Res.* 2017; 51 (4): 413-427.
- (93) Food and Drug Administration (FDA). Food and drugs: food additives. 2017, abr. Título 21, v. 3.
- (94) Alam MN, Bristi NJ, Rafiquzzaman M. Review on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. *SPJ* 2013; 21:143–152.

- (95) Mishra K, Ojha H, Chaudhury NK. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: a critical review and results. *Food Chem.* 2012; 130: 1036–1043.
- (96) Foti MC. Use and Abuse of the DPPH• Radical. *J Agric Food Chem.* 2015; 63: 8765–8776.
- (97) Floegel A, Kim DO, Chung SJ, Koo SI, Chun OK. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *J Food Compost Anal.* 2011; 24: 1043–1048.
- (98) Dawidowicz AL, Olszowy M. The importance of solvent type in estimating antioxidant properties of phenolic compounds by ABTS assay. *Eur Food Res Technol.* 2013; 236: 1099–1105.
- (99) Schaich KM, Tian X, Xie J. Hurdles and pitfalls in measuring antioxidant efficacy: a critical evaluation of ABTS, DPPH, and ORAC assays. *J Funct Foods* 2015; 14: 111–125.
- (100) Benzie IFF, Strain JJ. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Anal Biochem* 1996; 239: 70-76.
- (101) Prior RL. Oxygen radical absorbance capacity (ORAC): New horizons in relating dietary antioxidants/bioactives and health benefits. *J Funct Foods* 2015; 18: 797-810.
- (102) Cao G, Alessio HM, Cutler RG. Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radic Biol Med* 1993; 14: 303-311.
- (103) Zulueta A, Esteve MJ, Frígola A. ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products. *Food Chem.* 2009; 114: 310-316.

- (104) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 19. ed. Gaithersburg: AOAC International; 2012. cap. 40.
- (105) Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 1959; 37 (8): 911-917.
- (106) Scalbert A, Monties B, Janin G. Tannins in wood: comparison of different estimation methods. *J Agric Food Chem.* 1989; 37: 1324-1329.
- (107) Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* 1999; 299: 152-178.
- (108) Arnao MB, Cano A, Acosta M. The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. *Food Chem.* 2001; 73: 239–244.
- (109) Rufino MSM, Alves RE, Brito ES, Morais SM, Sampaio CG, Pérez-Jiménez J et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. *Comunicado Técnico Online*, 127, jul. 2007.
- (110) Brand-Willians W, Cuvelier ME, Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebenson Wiss Technol* 1995; 22: 25-30.
- (111) Sánchez-Moreno C, Larrauri JA, Saura-Calixto FA. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agr.* 1998; 76: 270-276.
- (112) Rufino MSM, Alves RE, Brito ES, Morais SM, Sampaio CG, Pérez-Jiménez J et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{•+}. *Comunicado Técnico Online*, 128, jul. 2007.
- (113) Murano P. *Understanding Food Science and Technology*. Belmont, CA: Thomson/Wadsworth, 2003; 504 p.

- (114) Insel P, Ross D, McMahon K, Bernstein M. Nutrition: my plate update. 4 ed. Burlington, MA: Jones & Bartlett Learning, 2013; 805 p.
- (115) Souza ML, Menezes HC. Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. Ciênc. Tecnol. Aliment. jan./mar. 2004; 24 (1): 120-128.
- (116) Cecchi HM. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP; 2003.
- (117) Instituto Adolfo Lutz – IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- (118) Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR. Química de Alimentos de Fennema. 4. ed. Porto Alegre: Artmed; 2010. 900 p.
- (119) Chen B, McClements DJ, Decker EA. Design of foods with bioactive lipids for improved health. Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2013; 4: 35–56.
- (120) Smith RM. Before the injection: modern methods of sample preparation for separation techniques. J Chromatogr A 2003; 1000: 3-27.
- (121) Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. J. Food Eng. 2013; 117: 426-436.
- (122) Plotka-Wasyłka J, Rutkowska M, Owczarek K, Tobiszewski M, Namiesnik J. Extraction with environmentally friendly solvents. Trends Analyt Chem. 2017; 91: 12-25.
- (123) Ignat I, Volf I, Popa VI. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. Food Chem. 2011; 126: 1821-1835.

- (124) Castro-Puyana M, Marina MI, Plaza M. Water as Green extraction solvent: principles and reasons for its use. *Curr Opin Green Sustain Chem* 2017; 5: 31-36.
- (125) Oroian M, Escriche I. Antioxidants: characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Res Int.* 2015; 74: 10-36.
- (126) Solomons TWG, Fryhle CB. Álcoois e éteres: sínteses e reações. IN: _____. *Química organica*, v. 1. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. cap. 11.
- (127) Tobiszewski M, Namiesnik J. Greener organic solvents in analytical chemistry. *Curr Opin Green Sustain Chem* 2017; 5: 1-4.
- (128) Tephly TR. The toxicity of methanol. *Life Sci J* 1991; 48 (11): 1031-1041.
- (129) Vale A. Methanol. *Medicine* 2007; 35 (12): 633-634.
- (130) Luttrell WE, Conley NL. Methanol. *Chem Health Saf.* 2011; 18 (5): 56-58.
- (131) Martins CR, Lopes WA, Andrade JB. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Quím. Nova* 2013; 36 (8): 1248-1255.
- (132) Galanakis CM, Goulas V, Tsakona S, Manganaris GA, Gekas V. A knowledge base for the recovery of natural phenols with different solvents. *Int J Food Prop.* 2013; 16 (2): 382-396.
- (133) Spigno G, Tramelli L, De Faveri DM. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *J Food Eng.* 2007; 81: 200-208.
- (134) Delgado T, Malheiro R, Pereira JA, Ramalhosa E. Hazelnut (*Corylus avellana* L.) kernels as a source of antioxidants and their potential in relation to other nuts. *Ind Crops Prod.* 2010; 32: 621-626.
- (135) Gomes S, Torres AG. Optimized extraction of polyphenolic antioxidant compounds from Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) cake and evaluation of the polyphenol profile by HPLC. *J Sci Food Agric* 2016; 96 (8).

- (136) Downey MO, Hanlin RL. Comparison of ethanol and acetone mixtures for extraction of condensed tannin grape skin. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 2010; 31(2): 154-159.
- (137) Flores-Córdova MA, Sánchez E, Muñoz-Márquez E, Ojeda-Barrios DL, Soto-Parra JM, Preciado-Rangel P. Phytochemical composition and antioxidant capacity in Mexican pecan nut. *Emir J Food Agric* 2017; 29 (5): 346-350.
- (138) Gong Y, Pegg RB. Separation of ellagitannin-rich phenolics from U.S. pecans and chinese hickory nuts using Fused-Core HPLC columns and their characterization. *J Agric Food Chem.* 2017; 65: 5810-5820.
- (139) Lapornik B, Prosek M, Wondra AG. Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *J. Food Eng.* 2005; 71: 214-222.
- (140) Manach C, Scalbert A; Morand C, Rémésy C, Jiménez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr* 2004; 79: 727-747.
- (141) Sultana B, Anwar F, Iqba S. Effect of different cooking methods on the antioxidant activity of some vegetables from Pakistan. *IJFST* 2008; 43: 560–567.
- (142) Soares DJ, Câmara CRS, Figueiredo EAT, Maia GA, Sousa PHM, Figueiredo RW. Characterization and antioxidant activity of cashew nut bran in different stages of processing. *B.CEPPA jan./jun.* 2012; 30 (1): 147-153.
- (143) Taira S, Ono M, Matsumoto N. Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins. *Postharvest Biol Technol.* 1997; 12: 265–271.
- (144) Bordenave N, Hamaker BR, Ferruzzi MG. Nature and consequences of non-covalent interactions between flavonoids and macronutrients in foods. *Food Funct.* 2014; 5: 18–34.

- (145) Jakobek L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chem.* 2015; 175: 556–567.
- (146) Ozdal T, Capanoglu E, Altay F. A review on protein-phenolic interactions and associated changes. *Food Res Int.* 2013; 51: 954-970.
- (147) Huang D, Ou B, Prior RL. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J Agric Food Chem.* 2005; 53:1841-1856.
- (148) Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Res. Int.* 2006; 39: 791-800.
- (149) Burda S, Oleszek W. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *J Agric Food Chem.* 2001; 49: 2774-2779.
- (150) Labuckas DO, Maestri DM, Perelló M, Martínez ML, Lamarque AL. Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: antioxidant activity and interactions with proteins. *Food Chem.* 2008; 107: 607-612.
- (151) Kosuru RY, Roy A, Das SK, Bera S. Gallic acid and gallates in human health and disease: do mitochondria hold the key to success? *Mol. Nutr. Food Res.* 2018; 62: 1-10.
- (153) Fernandes FHA, Salgado HRN. Gallic acid: review of the methods of determination and quantification. *Crit Rev Anal Chem* 2016; 46 (3): 257-265.
- (154) Babu VA, Liu D. Green tea catechins and cardiovascular health: an update. *Curr Med Chem* 2008; 15: 1840-1850.
- (155) Bansal S, Vyas S, Bhattacharya S, Sharma M. Catechin prodrugs and analogs: a new array of chemical entities with improved pharmacological and pharmacokinetic properties. *Nat. Prod. Rep.* 2013; 30: 1438-1454.

- (156) Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine* 1996; 20 (7): 933-956.
- (157) Noubigh A, Abderraba M, Provost E. Temperature and salt addition effects on the solubility behaviour of some phenolic compounds in water. *J. Chem. Thermodynamics* 2007; 39: 297-303.
- (158) Srinivas K, King JW, Howard LR, Monrad JK. Solubility of gallic acid, catechin, and protocatechuic acid in subcritical water from (298.75 to 415.85) K. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55: 3101-3108.
- (159) Cuevas-Valenzuela J, González-Rojas A, Wisniak J, Apelblat A, Pérez-Correa JR. Solubility of (+)-catechin in water and water-ethanol mixtures within the temperature range 277.6-331.2 K: fundamental data to design polyphenol extraction processes. *Fluid Phase Equilib.* 2014; 382: 279-285.
- (160) Justesen U, Knuthsen P, Leth T. Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection. *J Chromatogr A* 1998; 799: 101-110.
- (161) Corradini E, Foglia P, Giansanti P, Gubbiotti R, Samperi R, Laganà A. Flavonoids: chemical properties and analytical methodologies of identification and quantitation in foods and plants. *Nat Prod Res* 2011; 25 (5): 469-495.
- (162) Graf E. Antioxidant potential of ferulic acid. *Free Radical Biology & Medicine* 1992; 13: 435-448.
- (163) Srinivasan M, Sudheer AR, Menon VP. Ferulic acid: therapeutic potential through its antioxidant property. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2007; 40: 92-100.