

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E PERFIL QUÍMICO
DE AMÊNDOAS DE NOGUEIRA-PECÃ
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

FILEMOM MANOEL MOKOCHINSKI

GUARAPUAVA - PR

2015

FILEMOM MANOEL MOKOCHINSKI

**ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E PERFIL QUÍMICO
DE AMÊNDOAS DE NOGUEIRA-PECÃ**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Luciano Farinha Watzlawick

Orientador

Prof. Dr. Renato Vasconcelos Botelho

Co-orientador

GUARAPUAVA - PR

2015

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

- M716e Mokochinski, Filemom Manoel
Estimativa de produção, caracterização física e perfil químico de amêndoas de noqueira-pecã / Filemom Manoel Mokochinski. – – Guarapuava, 2015
xiv, 66 f. : il. ; 28 cm
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, 2015
- Orientador: Luciano Farinha Watzlawick
Co-orientador: Renato Vasconcelos Botelho
Banca examinadora: Thiago Floriani Stepka, Vanderlei Aparecido de Lima
- Bibliografia
1. Agronomia. 2. Produção vegetal. 3. Amostragem aleatória de ramos. 4. Produção vegetal. 5. Pós-colheita. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Agronomia.

CDD 634

Filemon Manoel Mokochinski

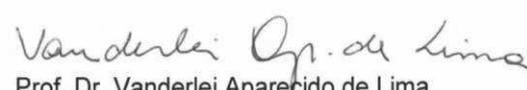
**ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E PERFIL QUÍMICO DE
AMÊNDOAS DE NOGUEIRA-PECÃ**

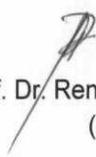
Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 31 de julho de 2015.


Prof. Dr. Luciano Parinha Watzlawick
(UNICENTRO)


Prof. Dr. Thiago Floriani Stepka
(UNC)


Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima
(UTFPR)


Prof. Dr. Renato Vasconcelos Botelho
(UNICENTRO)

GUARAPUAVA-PR

2015

Aos meus pais João e Cleoni

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida e por todas as bênçãos.

Aos meus pais, por todo esforço e sacrifício a fim de prover recursos para que eu chegasse até aqui. Pelo carinho, paciência e incentivo, proporcionando forças para que eu continue.

Ao meu irmão João Benhur, pelo exemplo de esforço e dedicação, pelos concelhos, pelas ajudas, pelo apoio constante e incondicional que me motiva todos os dias independente da distância, é motivo de orgulho e admiração.

As minhas avós, pela alegria e confiança, exemplos de luta e perseverança.

Ao Professor Orientador Luciano Farinha Watzlawick, pela amizade e companheirismo, mostrando a direção e indicando o melhor caminho. Ao Professor Coorientador Renato Vasconcelos Botelho por mostrar erros e acertos tornando a jornada mais fácil.

Ao programa de Pós-graduação em Agronomia, pela oportunidade de realizar o trabalho. Aos professores e funcionários do Mestrado em Agronomia, pela convivência e ensinamentos neste período, demonstrando compromisso com a educação e exemplo de profissionalismo.

A indústria de nozes Divinut, pelo auxílio nas coletas, na escolha da área, pelo comprometimento com a busca de novas informações para diversificação das propriedades rurais e aumento do conhecimento sobre as nozeiras-pecã.

Aos colegas do laboratório de Ciências Florestais e Forrageiras, pelos concelhos e colaboração e todos os amigos do mestrado, pelas críticas e elogios.

A Engenheira Florestal Vanessa Silva Moreira, pelo auxílio nas coletas, nas viagens, nas matérias e nas ideias, foi fundamental na realização deste trabalho.

Ao proprietário da área de coleta, Ornato Sales Mazuim, pela permissão da coleta de dados, pelo censo das árvores amostradas, pelo exemplo como incentivador da pesquisa.

Aos meus amigos, pela compreensão, apoio e por todas as conversas que simplificaram e motivaram esta caminhada.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“Ando devagar por que já tive pressa e levo esse sorriso por que já chorei demais, hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe, só levo a certeza de que muito pouco eu sei, nada sei.”

(Renato Teixeira)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Geral	18
2.2. Específicos	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1. Nogueira-pecã	19
3.2. Amostragem aleatória de ramos	22
3.3. Caracterização física dos frutos	24
3.4. Perfil químico por ionização <i>electrospray</i> (ESI MS)	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Caracterização da área de estudo	27
4.2 Amostragem aleatória de ramos	29
4.2.1. Exemplo esquemático de amostragem	36
4.3. Caracterização física dos frutos	38
4.4. Aquisição do perfil químico por ionização <i>electrospray</i> (ESI MS)	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Amostragem aleatória de ramos	40
5.1.1. Comparação da amostragem em ramos com a produção real	47
5.2. Caracterização física e perfil químico por ESI MS para análise de frutos de noqueira-pecã	49
5.2.1. Caracterização física.....	49
5.2.2. Perfil químico por ESI MS	56
6. CONCLUSÕES	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Simulação dos cálculos para estimar o número de frutos através das técnicas da probabilidade uniforme e proporcional ao diâmetro. Guarapuava, PR, 2015. 37
- Tabela 2.** Variáveis médias da amostragem aleatória de ramos realizada nas árvores de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015. 41
- Tabela 3.** Massa do fruto com casca (MF), massa fresca da amêndoa (MFA), massa seca da amêndoa (MSA), massa da casca (MC), diâmetro (D), comprimento (C), rendimento (R) e número de frutos por quilo (F/kg) de quatro cultivares de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015. 49
- Tabela 4.** Matriz de correlação entre os caracteres massa do fruto (MF), massa fresca da amêndoa (MFA), massa seca da amêndoa (MAS), massa da casca (MC), diâmetro (D), comprimento (C), rendimento (R) e número de frutos por quilo (F/kg) de frutos de noqueira-pecã obtidos em ensaios com quatro cultivares (Barton, Stuart, Shawnee e Choctaw). Guarapuava, PR, 2015. 51
- Tabela 5.** Variáveis da análise discriminante para caracteres físicos de frutos de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015. 52
- Tabela 6.** Matriz de classificação para análise discriminante. Guarapuava, PR, 2015. 52
- Tabela 7.** Funções de Fisher para representar a distribuição das amostras das cultivares de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015. 53

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (A) nogueira-pecã com sete anos; (B) cacho de frutos verdes; (C) flor masculina; (D) flor feminina; (E) fruto maduro e amêndoa. Guarapuava, PR, 2015. 21
- Figura 2.** Imagem da área de estudo no município de Cachoeira do Sul, RS. 27
- Figura 3.** Nogueira-pecã com 5 anos (A); 7 anos (B); 10 anos (C) em Cachoeira do Sul, RS. 28
- Figura 4.** Local de realização da amostragem em ramos em Cachoeira do Sul, RS. 28
- Figura 5.** Definição de caminho, segmento, nó (bifurcação) e ramo. Guarapuava, PR, 2015. 30
- Figura 6.** Cubos numerados de 0 a 9 para sorteio das casas decimais e composição do número aleatório - u, que determinou a escolha dos ramos. Guarapuava, PR, 2015. 32
- Figura 7.** Esquema de ramificação de copa de uma árvore, onde os nós (bifurcações) são representados por A, B, C, D, E, F, G, H, I, J; os números 1 a 21 representam os segmentos de ramo; o número de frutos em cada ramo terminal possui um círculo vermelho; em azul está representado o caminho 1. 36
- Figura 8.** Exemplo de medição de comprimento e diâmetro na amêndoa com casca. Guarapuava, PR, 2015 38
- Figura 9.** Erro amostral relativo médio (%) da AAR para probabilidade proporcional ao diâmetro e probabilidade uniforme nas diferentes intensidades amostrais. Guarapuava, PR, 2015 42
- Figura 10.** Estabilização do erro amostral para as técnicas da probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) (A) e probabilidade uniforme (PU) (B) utilizando três caminhos como intensidade amostral. 44
- Figura 11.** Valores médios de eficiência relativa (ER %) para as árvores de nogueira-pecã com diferentes idades. Guarapuava, PR, 2015 46
- Figura 12.** Estimativa de produção de frutos de nogueira-pecã com as técnicas da probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU) em comparação com a produção real em três diferentes idades (5, 7 e 10 anos). Guarapuava, PR, 2015. 48
- Figura 13.** Gráfico da classificação entre as variedades de amêndoas nogueira-pecã: Barton, Stuart, Choctaw e Shawnee. Guarapuava, PR, 2015. 54
- Figura 14.** Amêndoa com casca para as cultivares Barton, Stuart, Choctaw e Shawnee. Guarapuava, PR, 2015. 55
- Figura 15.** Espectros de massas adquiridos através de inserção direta, em modo ESI (-), para

as cultivares Barton (BA), Choctaw (CH), Shawnee (SH) e Stuart (ST). Guarapuava, PR, 2015. 56

Figura 16. HCA para as cultivares Stuart (ST), Shawnee (SH), Barton (BA) e Choctaw (CH). 57

Figura 17. PCA das quatro espécies de nozes analisadas. PC1 = 55,57%; PC2 = 20,31%. Gráfico de scores (A) e loadings (B). CH: Choctaw; SH: Shawnee; BA: Barton; ST: Stuart. Guarapuava, PR, 2015. 59

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AAR - amostragem aleatória de ramos

Cfa - Clima Subtropical

cv_{y1} - coeficiente de variação da probabilidade proporcional ao diâmetro

cv_{y2} - coeficiente de variação da probabilidade uniforme

d^2_i - diâmetro ao quadrado do *i-ésimo* ramo

ER - eficiência relativa (%)

Ea - erro de amostragem absoluto

Er - erro amostral relativo (%)

ESI - ionização por *electrospray*

g - gramas

gl - graus de liberdade

HCA - Análise de Agrupamentos Hierárquicos

m - número de caminhos amostrados (unidades amostrais)

mm - milímetros

mg - miligramas

MS - espectro de massas

m/z - razão massa/carga

n - número de ramos que emergem do *r-ésimo* nó

Kg - quilogramas

P - probabilidade

P_i - Probabilidade incondicional de seleção do *i-ésimo* ramo amostrado

PCA - Análise de Componentes Principais

PPD - probabilidade proporcional ao diâmetro

PU - probabilidade uniforme

PPC - probabilidade proporcional a circunferência

Q_{mi} - probabilidade incondicional de seleção do ramo i , do caminho m

q_{ri} - probabilidade de seleção atribuída ao i -ésimo ramo do r -ésimo nó

r - nó

rpm - rotação por minuto

S - número de segmentos de ramos do caminho m

$s\bar{y}$ - estimativa de erro padrão da média

S^2y - estimativa da variância

s_y - estimativa do desvio padrão

t - valor tabelado de *Student*

t_1 - tempo de medição das unidade amostrais com probabilidade proporcional ao diâmetro

t_2 - tempo de medição das unidade amostrais com probabilidade uniforme

$v(\bar{y}Q)$ - estimativa da variância da média

Y_i - estimativa do número de frutos do i -ésimo ramo amostrado

$\bar{y}Q_m$ - número de frutos por árvore

$\bar{y}Q$ - número médio de frutos por árvore, referente a média aritmética dos m caminhos percorridos

τ_y - número real de frutos

Y_{mi} - número de frutos quantificados no ramo

RESUMO

Filemom Manoel Mokochinski. Estimativa de produção, caracterização física e perfil químico de amêndoas de noqueira-pecã.

A noqueira-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch) é uma espécie frutífera adaptada ao sul do Brasil, a qual vem se consolidando como uma importante matéria-prima para agroindústria, gerando renda e diversificação nas propriedades rurais. O presente estudo foi realizado em uma propriedade rural privada no município de Cachoeira do Sul – RS, com o objetivo de verificar a eficiência da amostragem aleatória de ramos para quantificar a produção de frutos em noqueira-pecã com três diferentes idades (5, 7 e 10 anos) em comparação com sistemas produtivos convencionais. Além disso, também foi avaliada as características físicas e o perfil químico de quatro cultivares (Barton, Choctaw, Stuart e Shawnee) de noqueira-pecã. Para realização da amostragem aleatória de ramos, foram testadas duas técnicas de seleção: probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU), aplicadas em nove árvores, sendo três de cada idade. A caracterização física foi realizada através de mensuração de comprimento, diâmetro, pesagem e rendimento em 100 frutos, divididos em quatro repetições de 25 frutos para cada cultivar. Para obtenção do perfil químico foi realizada análise por meio de inserção direta (*fingerprinting*) em um espectrômetro de massas através do método de ionização por *electrospray*, utilizado um *pool* de amostras (n=10) para cada cultivar. A análise possibilitou a classificação das cultivares de amêndoas devido ao índice de similaridade e a análise dos componentes principais. A amostragem aleatória de ramos subestimou a produção de frutos nas idades avaliadas, sendo sua principal desvantagem o alto erro amostral, o qual estabilizou-se com oito árvores e três caminhos amostrados. A cultivar Stuart apresentou maior massa de fruto, de amêndoa e de casca, obtendo o menor rendimento de amêndoa (49,84%). A cultivar Choctaw demonstrou alta massa de fruto e amêndoa, com uma quantidade de casca intermediária, alcançando um rendimento médio de 52,65%. As cultivares Shawnee e Barton apresentaram rendimentos de amêndoa superiores a 50%, menor quantidade de casca e menor tamanho de fruto em relação às demais. A noqueira-pecã produz amêndoas com diferenças físicas e químicas e uma produção crescente com o aumento da idade.

Palavras-chave: amostragem aleatória de ramos, produção vegetal, pós-colheita.

ABSTRACT

Filemom Manoel Mokochinski. Estimated production, physical characterization and chemical profile of pecan.

The pecan (*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch) is a fruit species adapted to southern Brazil, which has been consolidated as an important raw material for agro-industry, generating income and diversification in rural properties. This study was conducted in a private country estate in the city of Cachoeira do Sul - RS, in order to verify the efficiency of randomized branch sampling to quantify the production of fruits in pecan with three different ages (5, 7 and 10 years) compared with conventional production systems. Moreover, it was also evaluated the physical and chemical profile of four cultivars (Barton, Choctaw, Stuart and Shawnee) of pecan. To perform the random sampling of branches, we were tested two selection techniques: probability proportional to the diameter (PPD) and uniform probability (PU), applied in nine trees, three of every age. The physical characterization was performed by measurement of length, diameter, weighing and yield 100 fruits, divided into four replicates of 25 fruits for each cultivar. To obtain the chemical profile analysis was performed by direct insertion (*fingerprinting*) in a mass spectrometer by electrospray ionization method used a sample pool (n=10) for each cultivar. The analysis enabled the classification of almond cultivars due to the similarity index and principal components analysis. Random sampling branches underestimated the fruit production in the evaluated ages, and its main disadvantage the high sample error, which stabilized with eight trees and three sampled paths. The cultivar Stuart showed higher mass fruit, almonds and peel, getting the lowest almond yield (49,84%). The cultivar Choctaw demonstrated high mass of fruit and almond, with a quantity of intermediate shell, reaching an average yield of 52,65%. The Shawnee Barton had almond cultivars and yields higher than 50%, less bark and smaller fruit size relative to the other. The pecan produces almonds with physical and chemical differences and increased production with increasing age.

Keywords: randomized branch sampling, plant production, post-harvest.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm aumentado a procura por alimentos mais saudáveis, com alta qualidade nutricional, como as nozes que possuem elementos nutricionais recomendados para manutenção da saúde. A noqueira-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch) fornece frutos com excelentes qualidades nutricionais, sendo ótima fonte de energia. Sua composição inclui: carboidratos, fibras, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, além de ser uma fonte de minerais (KORNSTEINER et al., 2006; VENKATACHALAM, 2004).

Sob o ponto de vista econômico, a noqueira-pecã constitui uma importante matéria-prima para agroindústria, podendo ser utilizada a amêndoa para indústria alimentícia e fabricação de óleo, a casca para obtenção de chá e adubo, a madeira para movelaria, além de possibilitar o consórcio com outras culturas e com animais gerando sombra e conforto térmico.

Nos últimos anos, esta espécie frutífera vem sendo considerada como fonte de diversificação de renda ou investimento a produtores rurais, devido à facilidade de manejo e a rusticidade da cultura, além da grande demanda pelo mercado interno e externo e a consolidação das processadoras brasileiras. Conhecer a produção real da cultura em pomares comerciais é fundamental para o planejamento dos produtores.

O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro de noqueira-pecã, seguido por Santa Catarina e Paraná. Estima-se, que a área de plantio no Brasil seja de aproximadamente 2000 hectares, com uma produção média anual de 2000 toneladas (EMATER, 2011). A produtividade comercial varia de 500 a 1000 kg/ha e inicia-se a partir do décimo ano (WELLS, 2011).

Uma das principais dificuldades relacionadas com o cultivo de noqueira-pecã é o tempo para início do ciclo produtivo. Sabe-se também que vários fatores podem influenciar no rendimento de produtividade de uma cultura, dentre os quais pode-se destacar: clima, solo, adubação, irrigação, etc. As formas de quantificar o potencial produtivo dos pomares, a partir de técnicas de amostragem confiáveis são praticamente inexistentes. Desse modo, métodos de amostragem podem ser alternativas ao censo, estimando atributos de interesse em árvores individuais de forma mais ágil, o que mostra-se uma ferramenta extremamente útil, pois possibilita informar aos produtores se a espécie de interesse terá um bom rendimento produtivo.

Jessen (1955) desenvolveu uma técnica de amostragem probabilística em multi-estágios para estimar atributos de interesse em árvores individuais, conhecida como amostragem aleatória de ramos. A técnica é baseada na seleção de ramos na árvore, de maneira aleatória, designando probabilidades de seleção para todos os ramos. Nesta técnica a árvore é tratada como a população e o alvo a ser mensurado é a quantidade total de atributos quantificados nos ramos amostrados.

Amostragem em ramos foi testada para verificação da quantidade de frutos; quantificação de sementes; detecção de ataque de insetos; quantificação de volume e estoque de biomassa e carbono (BORGES, 2009; BARBEIRO, 2012; RYALL et al., 2011; LÔBO, 2012), mostrando ser uma técnica alternativa ao censo.

A análise física e o perfil químico dos frutos em diferentes cultivares fornecem informações adicionais para exploração de cultivares com maior rendimento e permite verificar possíveis diferenças químicas entre espécies, evidenciando as características intrínsecas de cada cultivar. Do ponto de vista comercial, agrega-se valor e possibilita o aumento da qualidade do produto final.

A análise do perfil químico de cada cultivar permite detectar possíveis diferenças entre as espécies que são imperceptíveis a visualização. A análise dos íons presentes em um extrato por espectrometria de massas possibilita a distinção inequívoca das variedades estudadas. A técnica consiste na geração de íons por meio de um método de ionização e posterior mensuração da razão massa/carga (m/z) dos íons formados (GROSS, 2004).

O cultivo de noqueira-pecã não foi estimulado em decorrência das poucas pesquisas sobre implantação e manejo da cultura (DUARTE e ORTIZ, 2001). Nos últimos anos houve um aumento da procura pela diversificação com a noqueira-pecã, desta forma devem ser priorizados estudos que busquem auxiliar os produtores a escolherem as cultivares mais adaptadas e mais produtivas, maximizando os lucros, escolhendo frutos com características que facilitem o beneficiamento.

Os resultados do presente trabalho poderão subsidiar as agroindústrias com a escolha de frutos com maior potencial para industrialização, com maior qualidade e melhor aproveitamento durante o processamento e aos produtores rurais nas características produtivas de seus pomares e na escolha de cultivares mais produtivas, facilitando o planejamento da cultura.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Determinar a eficiência da amostragem probabilística em ramos para quantificar a produção e caracterizar de forma física e perfil químico os frutos de noqueira-pecã (*Carya illinoensis*), fornecendo subsídio para seleção de cultivares.

2.2. Específicos

- Comparar as estimativas da amostragem aleatória de ramos com a produção real de frutos de noqueira-pecã (cultivar Barton) em três diferentes idades (5, 7 e 10 anos);
- Analisar a eficiência da aplicação das técnicas de amostragem com probabilidade proporcional ao diâmetro e com probabilidade uniforme para estimar a produção de frutos de noqueira-pecã para a cultivar Barton;
- Verificar o perfil químico da amêndoa através de espectrometria de massas para quatro cultivares de noqueira-pecã (Barton; Stuart; Shawnee; e Choctaw);
- Classificar as cultivares de noqueira-pecã (Barton; Stuart; Shawnee; e Choctaw) por meio da análise de cluster e da análise de componentes principais;
- Avaliar as características físicas do fruto de noqueira-pecã nas cultivares (Barton; Stuart; Shawnee; e Choctaw).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Nogueira-pecã

A noqueira-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch) pertencente à família Juglandaceae é uma espécie originária dos Estados Unidos e, entre todas as nozes conhecidas, é uma das mais antigas. O nome pecã é derivado de uma palavra indígena, *pacaan*, indicando que este tipo de fruto necessita de uma pedra para ser quebrado (ORO, 2007). É uma planta nativa da América do Norte, das margens dos rios, desde o Nebraska e Iowa nos Estados Unidos, até Oaxaca, localizado no Sul do México (VENKATACHALAN, 2004).

No Brasil, os primeiros plantios surgiram por volta de 1915, porém somente nos anos 70, tornou-se uma cultura explorada economicamente, a partir dos incentivos governamentais para florestamento e reflorestamento (RASEIRA, 1990; POLLETO et al., 2012). Os pioneiros da imigração norte-americana foram os responsáveis pela introdução da cultura no Brasil, estabelecendo os primeiros povoamentos em Santa Bárbara do Oeste e Americana, interior de São Paulo (GOMES, 1976).

O consumo de noqueira-pecã faz parte da dieta saudável desde os tempos da agricultura primitiva até o atual, fornecendo diversos componentes bioativos com macro e micronutrientes possuindo uma alta capacidade antioxidante reduzindo a incidência de doenças crônicas, incluindo Alzheimer, mal de Parkinson e alguns tipo de câncer (VILLARREAL-LOZOYA et al., 2007).

A maior finalidade do plantio de noqueira-pecã é a obtenção do fruto, as nozes comestíveis, utilizadas em uma ampla variedade de alimentos (BACKES e IRGANG, 2004). Nos Estados Unidos a madeira da noqueira-pecã possui boa aceitação, utilizada na movelaria e construção civil, no entanto, no Brasil, é utilizada como energia, caracterizando uma subutilização da madeira (GATTO et al., 2012). Outro produto obtido é o óleo, obtidos da amêndoa, com excelente característica nutricional, sendo uma importante fonte de energia, com valor calórico significativamente reduzido em comparação à amêndoa devido à prensagem (ORO, 2007).

A amêndoa da noqueira-pecã é utilizada numa ampla variedade de produtos alimentícios, podendo ser consumida crua, tostada, salgada, revestida com açúcar ou chocolate, moída ou em pasta. É comumente empregada em produtos de padaria, confeitaria,

cookies, bolos, doces, tortas e possui uso difundido nas indústrias lácteas. A boa aceitação da amêndoa no mercado consumidor se deve ao seu sabor, aroma agradável e sua crocância. Além destas utilidades, as refeições ricas em noz-pecã substituem parcialmente a farinha de trigo aprimorando e finalizando produtos industrializados (SWINK, 1996).

Além de ser amplamente usada na forma *in natura* e possuir um mercado promissor para o emprego do óleo e da torta, produto resultante da prensagem da amêndoa, o processamento resulta na obtenção de casca (40 a 50%), subproduto industrial de cor avermelhada (WORLEY, 1994). A casca do fruto da noqueira-pecã, consumida na forma de chá, apresenta elevado teor de fibras com alta capacidade antioxidante (PRADO, 2008).

Venkatachalan (2004) salientou que entre as mais de mil diferentes cultivares existentes de noqueira-pecã, cerca de 33 delas são exploradas comercialmente. Contudo, no Brasil quatro são as principais: Barton, proveniente do cruzamento entre Moore e Success; Choctaw, oriunda do cruzamento entre Success e Mahan; Shawnee, gerada a partir do cruzamento entre Schley e Barton; Stuart obtida através de seleção de plântulas. Por esse motivo, estas quatro variedades foram escolhidas para o desenvolvimento do trabalho.

Todas as cultivares de noqueira-pecã necessitam de polinização cruzada, pois, de um modo geral, os órgãos masculinos e femininos não apresentam coincidência de maturidade, assim, as cultivares no Brasil se dividem em dois grupos: Protandus – o pólen amadurece antes do estigma estar receptivo (Barton, Cape Fear, Desirable, Success); Protogenus – o estigma torna-se receptivo antes que o pólen seja viável (Shoshone, Shawnee, Choctaw, Stuart, Mahan) (RASEIRA, 1990).

A noqueira-pecã é considerada uma planta longeva, podendo superar os 200 anos. A árvore pode atingir grande porte, superando 40 metros de altura, 40 metros de diâmetro de copa e 5 metros de circunferência de tronco. A planta é monóica, decídua, o tronco é retilíneo e a casca cinzenta e lisa nos indivíduos jovens, torna-se sulcada, áspera e marrom avermelhada com o passar dos anos. As folhas são alternas, verdes e pinadas, com cerca de 9 a 17 folíolos acuminados com flores masculinas e femininas separadas, não são muito atrativas, pois são verdes e discretas, confundindo-se com a folhagem. A polinização é feita pelo vento. O fruto é uma drupa, agrupando-se em cachos com normalmente três a sete unidades, e consistem de uma noz ovóide a oblonga, envolta em um tegumento verde e espesso, que se torna marrom e se abre quando madura, dividindo-se em quatro partes, com

epicarpo que se separa do fruto na maturação (Figura 1). A parte aproveitável representa entre 40 e 60% do fruto (ORTIZ, 2000).

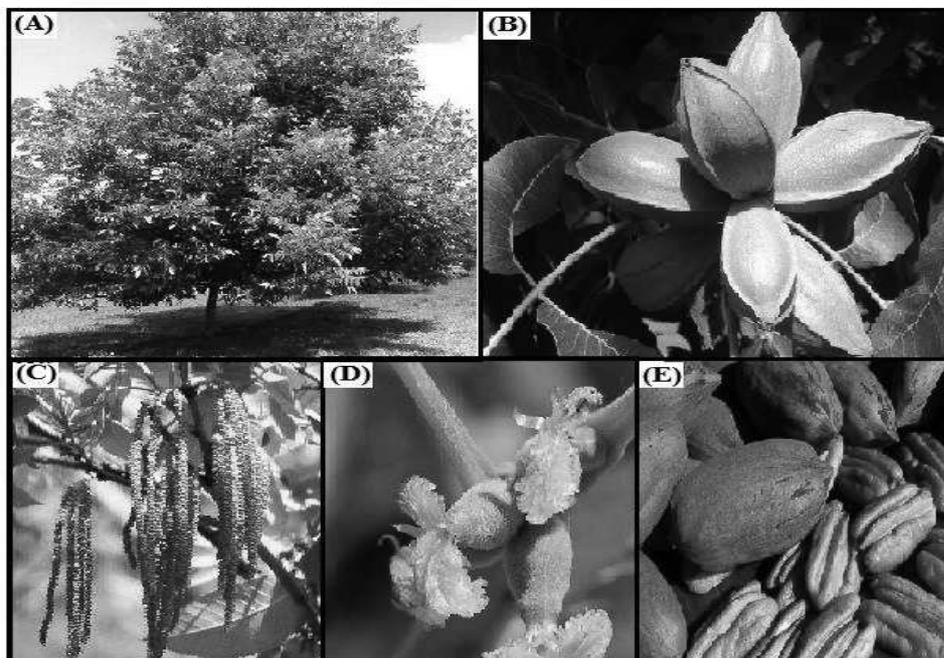


Figura 1. (A) noqueira-pecã com sete anos; (B) cacho de frutos verdes; (C) flor masculina; (D) flor feminina; (E) fruto maduro e amêndoa. Guarapuava, PR, 2015.

Segundo Nass (2013) os Estados Unidos é responsável por mais de 80% da produção mundial de nozes-pecã, com uma produção comercial em 14 estados, destacando Geórgia, Novo México e Texas, tendo iniciado a produção comercial a mais de 100 anos. Diversos países incluindo México, Chile, Argentina, Austrália, Israel e Brasil respondem pelo restante da produção comercial no mundo.

No Brasil, a produção de Nogueira-pecã é restrita a poucos estados, concentrando-se principalmente no Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina, Paraná e São Paulo totalizando uma área de aproximadamente dois mil hectares. Apesar de existirem diversos pomares, há uma grande tendência ao aumento da produção devido à presença de indústrias beneficiadoras no Rio Grande do Sul e de projetos de expansão dos pomares (EMATER, 2011).

Filippin (2011) afirmou que a produtividade da noqueira-pecã aumenta com o passar dos anos, estabilizando-se em torno de 20 anos de idade, demonstrando a viabilidade econômica da cultura em cultivo solteiro ou consorciado, apontando-a como uma alternativa

altamente lucrativa aos produtores rurais.

A colheita e o processo de beneficiamento são relativamente simples. Com a abertura do epicarpo ocorre a queda dos frutos, que são colocados em sacos e transportados para a indústria beneficiadora. Na indústria, as nozes passam por lavagem, peneira, limpeza, separação por tamanho, descascamento, secagem e embalagem, ficando prontas para consumo (ORO, 2007).

3.2. Amostragem aleatória de ramos

A amostragem aleatória de ramos (AAR), do inglês *Randomized branch sampling* (RBS) introduzida por Jessen em 1955 (BORGES, 2009), demonstra relativa facilidade em sua aplicação. Para Gregoire et al. (1995) a AAR é uma técnica de amostragem baseada em probabilidades, bastante eficiente para estimar atributos de interesse em árvores, como o número total de frutos, a área foliar, a área de superfície do tronco, populações de insetos, podendo ser aplicada em árvores inteiras ou parte delas.

A primeira utilização feita com amostragem aleatória de ramos foi testada por Jessen (1955) em uma única laranjeira de 25 anos, onde todos os frutos foram contados e o resultado final foi comparado com os valores obtidos na amostragem. O objetivo da amostragem foi avaliar diferentes técnicas de seleção para um determinado nó (bifurcação), foram testadas: Probabilidade Uniforme (PU) – Cada segmento tem a mesma probabilidade de seleção, independente de seu tamanho (circunferência), sendo que a probabilidade de seleção será proporcional ao número de ramos presentes no nó e Probabilidade Proporcional a Circunferência (PPC) – Cada segmento tem uma probabilidade de acordo com sua circunferência.

Jessen (1955) concluiu que a técnica de probabilidade proporcional à circunferência do ramo ao quadrado forneceu a melhor estimativa do número total de frutos. Com o uso desta técnica, a probabilidade de seleção de um ramo maior é superior àquela de selecionar um ramo menor. Contudo, essa técnica exige a medição da circunferência do ramo, o que pode ser de difícil aplicação dependendo da árvore. A técnica de probabilidade uniforme (PU), que leva em consideração apenas o número de segmentos no nó, produziu a pior estimativa, embora sua vantagem seja a rapidez e simplicidade de aplicação.

Em algumas espécies, nativas ou exóticas, o acesso aos galhos, folhas, copa, para medição do parâmetro alvo é complicado e pode danificar a árvore. Dependendo do objetivo

de estudo, a aplicação da amostragem aleatória de ramos exige a derrubada ou escalada da árvore para facilitar a obtenção dos dados (GREGOIRE e VALENTINE, 2007).

Segundo Gove et al. (2002) a probabilidade de escolha do ramo proporcional ao seu diâmetro, justifica-se pelo fato de que ramos maiores suportam mais ramos e, portanto, uma subpopulação e um número de frutos maior do que os ramos com menor diâmetro. Valentine et al. (1984) utilizaram amostragem aleatória de ramos para estimar biomassa verde de *Quercus* sp. (carvalho) e obtiveram as melhores estimativas usando como variável auxiliar o diâmetro ao quadrado.

Good et al. (2001) estimaram a biomassa de sete árvores de *Eucalyptus populnea* utilizando uma intensidade amostral de cinco caminhos, encontrando valores altos para erro amostral (60%). Esse valor foi atribuído a grande variabilidade na quantidade de folhas existentes nos ramos selecionados.

Borges (2009) ao aplicar amostragem aleatória de ramos para quantificação da produtividade de frutos de pequi (*Caryocar brasiliense*), no cerrado, encontrou que a técnica probabilística foi pouco precisa na estimativa da produção, demonstrando como principal desvantagem um alto valor do erro amostral associado às estimativas, não recomendando a utilização da técnica em pequi devido ao grande tempo de amostragem e baixa precisão dos dados.

Barbeiro (2012) quantificando o peso de sementes de Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) através de amostragem em multiestágio encontrou que a estimativa de peso obtida com a amostragem foi superior aos valores reais encontrados, mas o erro foi de aproximadamente 5%, concluindo que esse sistema de amostragem apresenta grande potencialidade na avaliação da produção de castanheiras.

Lôbo (2012) analisando a aplicação de amostragem aleatória de ramos como método para estimativa de biomassa, volume e carbono em Floresta Estacional, encontrou que a técnica de amostragem é um método estatisticamente preciso, dada à baixa variabilidade proveniente de sua aplicação. Somente para volume de copa o método de amostragem não se mostrou preciso.

Em pesquisas realizadas com plantas frutíferas para a quantificação do número de frutos por amostragem de partes da copa, em ramos terminais de cinco centímetros de diâmetro, durante três safras, Triboni e Barbosa (2004) relataram que os resultados permitiram estimar a produção média de frutos em um pomar de laranja.

3.3. Caracterização física dos frutos

Cada segmento na cadeia de comercialização possui um atributo de interesse, sempre focando na qualidade, mas com grau de importância variada. Os produtores dão prioridade a aparência, métodos mais fáceis de colheita e alto rendimento de produção, que significa lucratividade; os comerciantes tem a maior importância na aparência e à boa capacidade de armazenamento e os consumidores valorizam em primeiro lugar a aparência (CHITARRA, 1994).

Diversos são os fatores que influenciam direta ou indiretamente os frutos, como nutrição mineral, irrigação, arquitetura da planta, poda, radiação solar, umidade relativa e temperatura. Os atributos de qualidade à comercialização e utilização dos frutos levam em conta os caracteres físicos como, à aparência externa, tamanho, cor, formato e os caracteres físico-químicos, relacionados ao sabor, odor, textura e valor nutritivo (OLIVEIRA et al., 1999; CRISOSTO et al., 1997).

No caso das nozes, o período de colheita, armazenamento, processamento e manuseio influenciam diretamente a estabilidade das amêndoas. Além destes fatores, a região de produção, o solo e o clima, o estágio de maturação, condições climáticas e edáficas, localização do fruto na planta, exposição ao sol também são parâmetros importantes que influenciam na qualidade do produto final (GARCÍA-PASCUAL et al., 2003; FAGUNDES e YAMANISHI, 2001).

Ribeiro et al. (2012) analisando características físicas de frutos da castanheira do gurguéia (*Dipteryx lacunifera* Ducke) provenientes de 23 genótipos em área de ocorrência natural, encontraram diferenças entre todas as características físicas analisadas. Penoni et al. (2011) analisando 22 cultivares de noqueira-macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betche) encontraram diferenças nas características físicas das cultivares.

Carvalho et al. (2008) avaliando parâmetros físicos de amêndoas de chichá (*Sterculia striata* St. Hill. et Naud), sapucaia (*Lecithys pisonis* Camb.) e castanha-do-gurguéia (*Dipteryx lacunifera* Ducke), em área de floresta nativa, concluíram que os três tipos de amêndoas mostraram-se bastante distintas, sendo a amêndoa de sapucaia a apresentar o maior comprimento e diâmetro.

Características físicas como comprimento, diâmetro transversal, peso, tamanho da semente estão diretamente relacionadas à aceitação do produto pelo mercado consumidor e no rendimento industrial (COELHO, 1994). O conhecimento sobre estas características entre as

diferentes cultivares fornece informações fundamentais para a exploração de pomares superiores com nozes de maior qualidade, conseqüentemente com maior aceitação (PENONI et al. 2011).

3.4. Perfil químico por ionização *electrospray* (ESI MS)

A técnica de espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI MS) permite analisar e comparar uma ampla variedade de substâncias, como aminoácidos, carboidratos, ácidos nucléicos e orgânicos, fenólicos, saponinas, dentre várias outras classes de compostos químicos. Demonstrando ser uma técnica analítica com alta sensibilidade e seletividade, a qual através do perfil químico possibilita a visualização dos componentes constituintes das amostras (DINIZ, 2011).

A espectrometria de massas é uma técnica instrumental existente há quase um século dentro da ciência moderna com diferentes aplicações e novas técnicas de ionização que modernizaram e revitalizaram as análises de substâncias (CABRAL, 2010). Desde a década de 1980, compostos podem ser analisados com grande rapidez e sensibilidade com mínimo preparo de amostras por técnicas de ionização brandas (FENN et al., 1989).

Entre as técnicas de ionização branda descobertas para análises de substâncias, a ionização por *Electrospray* (ESI) é a mais utilizada, onde a ionização é obtida através da protonação ou desprotonação, ou adição de íons na forma de adutos metálicos (MURGU, 2002; CABRAL, 2010). Esse método de ionização produz moléculas gasosas a partir de uma solução líquida, realizada à pressão atmosférica, ao qual uma tensão elétrica elevada é aplicada favorecendo a formação de íons multiplamente carregados (MURGU, 2002).

A análise de um extrato através de inserção direta na fonte é conhecida como impressão digital química ou "*fingerprinting*". É uma análise rápida que fornece várias informações sobre os metabólitos extraídos. O seu principal objetivo é determinar os constituintes químicos para posterior comparação das amostras através de modelos de classificação. As análises com infusão direta são eficientes para analisar grande número de amostras, obtendo diversos perfis químicos, onde um espectro de massas pode ser obtido em segundos, com pouco preparo das amostras, reduzindo o tempo de análise (GOBBO e LOPES, 2007).

Mendonça (2008) analisando grãos de café com ionização *electrospray* (ESI) destaca que essa técnica analítica é capaz de discriminar os grãos de café por espécie, separando os grãos sadios dos defeituosos através da análise do perfil químico.

Cabral (2010) analisando amêndoas de castanha de caju através de espectrometria de massas, com infusão direta de amostras, caracterizou os perfis químicos de diferentes cajueiros, demonstrando que a técnica de *fingerprinting* é eficiente, simples e rápida para caracterizar amostras complexas e possivelmente identificar os principais componentes.

No Brasil, a escassez de pesquisas expõe a população ao consumo de alimentos com a incerteza da qualidade, quanto à presença de contaminantes e as características nutricionais, sendo que a utilização da análise química, com técnicas rápidas e com precisão, torna-se indispensável no melhoramento de culturas com importância sócio econômica (CABRAL, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo, pertencente a Ornato Sales Mazuin, está localizada no município de Cachoeira do Sul – RS, região do Vale do Jacuí, distante cerca de 200 km da capital Porto Alegre, situada sob as coordenadas geográficas 30°20'16" e 30°20'25" latitude Sul, e 52°00'23" e 52°03'27" longitude Oeste, encontrando-se a uma altitude média de 60 metros, localizada no quilômetro zero da rodovia estadual RS-403 (Figura 2).

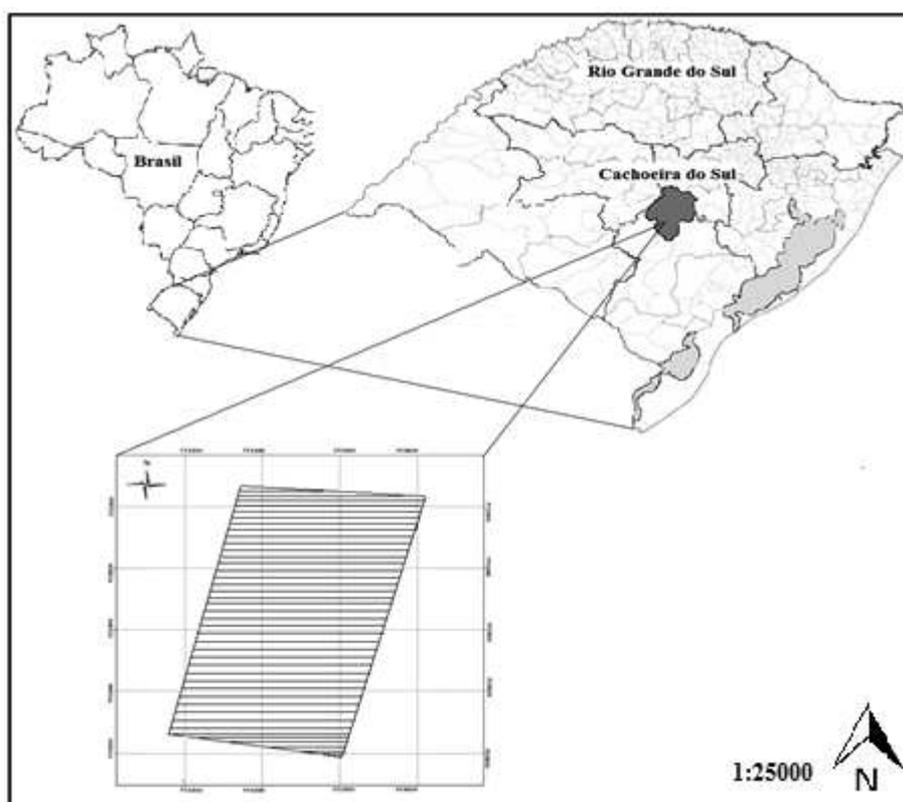


Figura 2. Imagem da área de estudo no município de Cachoeira do Sul, RS.

As árvores na área possuíam três idades de plantio (5, 7 e 10 anos) (Figura 3) e sofreram o mesmo manejo desde sua implantação, com uma poda de condução deixando-as com um fuste de 2,20 metros sem galhos, facilitando o consórcio com animais, limpeza da área e a possível utilização futura da madeira para laminação. O espaçamento de plantio é de 7 × 7 metros com quatro cultivares: Barton, Choctaw, Shawnee e Stuart, plantadas aleatoriamente (Figura 4).



Figura 3. Nogueira-pecã com 5 anos (A); 7 anos (B); 10 anos (C) em Cachoeira do Sul, RS.



Figura 4. Local de realização da amostragem em ramos em Cachoeira do Sul, RS.

De acordo com a classificação climática de Köppen (1948) a região de Cachoeira do Sul, apresenta Clima Subtropical (Cfa), tendo como principais características invernos com ocorrência de geadas severas e frequentes (10 a 15 geadas anuais). A temperatura média anual é de 19 °C. A precipitação anual da região de Cachoeira do Sul é de aproximadamente 1500 mm anuais, com ausência de estação seca (ARAUJO et al., 2004).

A maior parte do território do município localiza-se sobre a Depressão Central do Rio

Grande do Sul, apresentando relevo ondulado a suave ondulado. Referente aos aspectos pedológicos possui três padrões distintos, sendo Alissolo, com limitações químicas e baixa fertilidade natural, Chernossolo, encontrado nas várzea dos rios, com potencial para culturas anuais e Neossolos, pouco desenvolvidos e normalmente rasos (RODRIGUES et al. 2007).

4.2 Amostragem aleatória de ramos

Para seleção das árvores foram marcados e enumerados todos os indivíduos e posteriormente sorteados três indivíduos em cada idade de produção, respectivamente aos 5, 7 e 10 anos, desconsiderando seu diâmetro (DAP) devido a uniformidade das mesmas. Todos os indivíduos avaliados pertenciam à cultivar Barton, que representa cerca de 70% do pomar, sendo as cultivares Choctaw, Shawnee e Stuart distribuídas na área para polinização.

Cada árvore amostrada foi considerada como uma população, avaliada pelas técnicas da probabilidade uniforme (PU) e probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e os frutos foram os atributos a serem quantificados.

- (A) Probabilidade Uniforme (PU): todos os ramos de cada nó possuem a mesma probabilidade de seleção;
- (B) Probabilidade proporcional ao diâmetro do ramo (PPD): a seleção do ramo depende do seu diâmetro.

Após a realização da amostragem em ramos foi realizada a colheita dos frutos, que durou cerca de três meses, obtendo o censo da produção o qual foi comparado com a técnica da amostragem em ramos, verificando sua efetividade. A amostragem foi realizada no mês de maio, época que a planta já possui total frutificação, sendo que a colheita se estendeu de maio a julho, pois os frutos não amadurecem todos ao mesmo tempo.

O parâmetro alvo foi a produção de frutos por árvore. Assim, o objetivo desse trabalho foi selecionar, de forma aleatória, um ramo terminal a partir do primeiro nó (bifurcação), com a finalidade de quantificar o atributo de interesse. A amostragem de ramos considera que os ramos selecionados formam um caminho até o ramo terminal, onde é determinada a medida de interesse.

A amostragem de ramos utiliza a ramificação natural do interior da copa para formar sua amostra, requerendo a prévia definição de ramos, nós, segmentos de ramos e caminhos

(CANCINO, 2005). Os ramos formam o sistema inteiro que tem seu desenvolvimento de um único broto, gemas laterais ou terminais, formando uma subpopulação dentro da árvore. O nó é o ponto na árvore onde o ramo se divide em dois ou mais (bifurcação); os segmentos são uma parte de um ramo entre dois nós consecutivos; o caminho é uma série de segmentos entre o segmento basal e o terminal, o número de caminhos possíveis em uma árvore é igual ao número de brotos terminais (Figura 5) (CANCINO, 2005; CANCINO e SABOROWSKI, 2005).

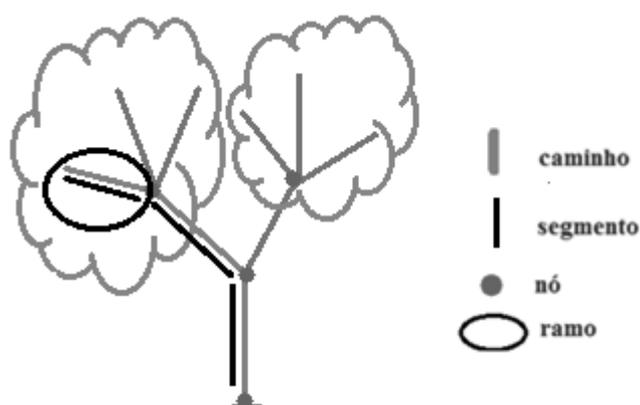


Figura 5. Definição de caminho, segmento, nó (bifurcação) e ramo. Guarapuava, PR, 2015.

Segundo Gregoire e Valentine (2007), o primeiro segmento do caminho se estende da base do fuste, definido como o primeiro nó, até o segundo nó. Na maioria das vezes, o primeiro nó do caminho dá origem a um só ramo (no caso, o fuste), cuja probabilidade de seleção será então igual a um ($q_1=1$). Se existirem múltiplos ramos (fustes), a cada um é atribuído uma probabilidade de seleção e um deles é selecionado com probabilidade menor do que um ($q_1<1$). No segundo nó, será atribuída a cada ramo uma probabilidade de seleção, escolhendo um deles aleatoriamente. A escolha do segundo ramo, com probabilidade de seleção q_2 , fixa o segundo segmento do caminho. O segundo segmento é seguido até o terceiro nó onde um ramo é selecionado e, portanto, o terceiro segmento do caminho é escolhido com probabilidade q_3 . Esse procedimento é repetido até que um ramo menor ou um segmento terminal é escolhido no nó final com probabilidade q_{ri} . É importante destacar que a soma das probabilidades de seleção atribuídas aos ramos em cada nó devem ser igual a um. A análise estatística é realizada para cada indivíduo e cada unidade amostral constitui um caminho, a partir do primeiro nó (bifurcação) até um segmento final.

Como recomendado por Jessen (1955), no momento da aplicação da amostragem aleatória de ramos, a seleção dos ramos terminais não considerou os segmentos terminais repetidos, para compor a estimativa do número de frutos. Ao percorrer um caminho, a seleção de um ramo final repetido foi descartada e o procedimento de seleção era repetido até que outro ramo final não amostrado fosse selecionado. A escolha de outro caminho foi feita de forma parcial, não sendo repetida a amostragem desde o primeiro nó, mas apenas nos últimos nós, até a escolha de outro ramo final para quantificação do número de frutos. Para escolha do ramo terminal não foi atribuído um diâmetro mínimo de seleção, pois foram encontrados galhos finos com frutos, os quais deixariam de ser amostrados.

Para atribuir as probabilidades proporcionais ao diâmetro de cada ramo ao quadrado, foi utilizada a seguinte fórmula, adaptada de Gregoire e Valentine (2007). O diâmetro dos ramos foi tomado próximo ao nó, sendo os ramos medidos com fita métrica ou paquímetro:

$$q_{ri} = \frac{d^2ri}{\sum_{i=1}^n d^2ri} , \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

onde:

q_{ri} = probabilidade de seleção atribuída ao i -ésimo ramo do r -ésimo nó;

d^2ri = diâmetro ao quadrado (d^2) do i -ésimo ramo do r -ésimo nó;

$\sum_{i=1}^n d^2ri$ = somatório do quadrado dos diâmetros dos i -ésimos ramos pertencentes ao r -ésimo nó.

Assim, o ramo é selecionado se $u \leq q_{ri}$, onde $u \sim U [0,1]$ e o ramo i ($i = 2, \dots, n$) é selecionado de acordo com a fórmula abaixo:

$$\sum_{i=1}^{n-1} q_{ri} < u \leq \sum_{i=1}^n q_{ri}$$

Ou seja, u é um número aleatório entre 0 e 1 que determinará qual dos ramos em um determinado nó será escolhido. Para seleção dos ramos, foram considerados valores de u com três casas decimais, que foram sorteadas para compor um número entre 0 e 1 (por exemplo, $u = 0,345$). O sorteio das três casas decimais foi realizado com auxílio de 10 cubos, numerados de 0 a 9, onde em cada nó era sorteado três dados para cada segmento, para comparação com o valor calculado (Figura 6).

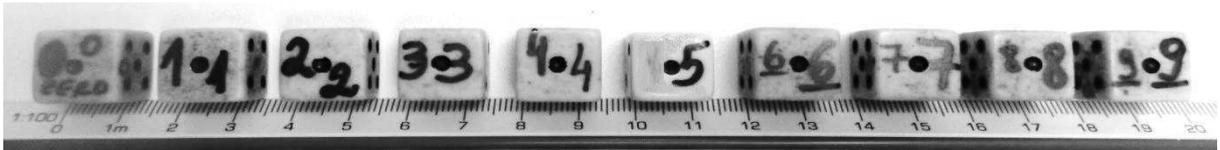


Figura 6. Cubos numerados de 0 a 9 para sorteio das casas decimais e composição do número aleatório - u , que determinou a escolha dos ramos. Guarapuava, PR, 2015.

Para atribuir a probabilidade uniforme (PU) de seleção dos ramos em cada nó do caminho, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$q_{ri} = \frac{1}{n}$$

onde:

q_{ri} = probabilidade de seleção atribuída ao i -ésimo ramo do r -ésimo nó

n = número de ramos que emergem do r -ésimo nó

Para escolha dos ramos que formaram um caminho, nas duas técnicas de amostragem (PU e PPD), em cada nó foi comparada a probabilidade de seleção (q_{ri}), obtida com cálculos, com o valor u , sorteado com os cubos. Quando o valor u sorteado foi menor que q_{ri} o ramo foi escolhido.

Para estimativa do número de frutos, nos segmentos de cinco caminhos foram contados o número de ramos no ramo terminal selecionado e realizado o cálculo da probabilidade incondicional de seleção (Q_{mi}), que é o produto de todas as probabilidades selecionadas, utilizando a seguinte fórmula para estimar a quantidade total de frutos em cada árvore (τ_y – parâmetro-alvo), através da soma de todos os segmentos amostrados:

$$\tilde{\tau}_y Q_m = \frac{Y_{mi}}{Q_{mi}}$$

onde:

$\tilde{\tau}_y Q_m$ = estimativa do número de frutos da árvore dada pelo caminho m

Y_{mi} = número de frutos no ramo i , do caminho m

Q_{mi} = probabilidade incondicional de seleção do ramo i , do caminho m

Após obter a estimativa do número de frutos dos m caminhos ($m \geq 2$), essas estimativas foram combinadas para estimar uma média o número de frutos por árvore ($\tilde{\tau}_y Q$), que é dada por:

$$\bar{y}_Q = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \bar{y}_{Qm}$$

A probabilidade conjunta de seleção de todos os S segmentos que formam o m -ésimo caminho é representada por Q_{mi} . Gregoire e Valentine (2007) afirmam que, embora o número de segmentos (S) possa variar entre os caminhos, se existirem M caminhos possíveis com segmentos terminais diferentes, tem-se que:

$$\sum_{i=1}^M Q_{mi} = 1$$

Isto significa que a soma das probabilidades incondicionais de seleção de todos os ramos possíveis em uma árvore é igual a um. Desse modo, tem-se que Q_{mi} é a probabilidade de obter a estimativa (\bar{y}_{Qm}), que é uma das M possíveis estimativas de frutos para a árvore amostrada.

Para todas as árvores amostradas, foram calculadas as estimativas da variância da média ($v[\bar{y}_Q]$), variância (s^2y_1 , para PU e s^2y_2 , para PPD), do desvio-padrão (sy_1 , para PU e sy_2 , para PPD), do erro padrão da média ($sy_1 - PU$ e $sy_2 - PPD$), formando uma sequência de passos para calcular os coeficientes de variação ($cv_{y1} - PU$ e $cv_{y2} - PPD$) e os erros de amostragem absoluto ($Ea_1 - PU$ e $Ea_2 - PPD$) e relativo ($Er_1 - PU$ e $Er_2 - PPD$), segundo fórmulas adaptadas de Péllico Netto e Brena (1997):

$$v(\bar{y}_Q) = \frac{[\sum_{i=1}^m (\bar{y}_{Qm} - \bar{y}_Q)^2]}{m(m-1)}, \text{ Sendo } m > 1$$

onde:

$v(\bar{y}_Q)$ = estimativa da variância da média

\bar{y}_{Qm} = estimativa do número de frutos do caminho m

\bar{y}_Q = média do número de frutos para m caminhos

m = caminho

$$s^2y = v(\bar{y}_Q) \times m$$

onde:

s^2y = estimativa da variância;

$v(\bar{y}Q)$ = estimativa da variância da média;

m = número de caminhos amostrados (unidades amostrais).

$$s_y = \sqrt{s^2_y}$$

onde:

s_y = estimativa do desvio padrão.

$$s_{\bar{y}} = \pm \sqrt{v(\bar{y}Q)}$$

onde:

$s_{\bar{y}}$ = erro padrão da média em função da estimativa da variância.

$$cv_y = \frac{s_y}{\bar{y}Q} \times 100$$

onde:

cv_y = estimativa do coeficiente de variação;

$\bar{y}Q$ = média do número de frutos.

s_y = estimativa do desvio padrão.

$$Ea = s_{\bar{y}} \cdot t$$

onde:

Ea = erro de amostragem absoluto;

t = valor t , obtido na tabela de Student, para um nível de significância de 5%.

$$Er(\%) = \left(\frac{s_{\bar{y}} \cdot t}{\bar{y}Q} \right) \times 100$$

onde:

$Er(\%)$ = erro amostral relativo.

A eficiência da amostragem aleatória de ramos foi avaliada através da comparação entre os métodos de atribuir probabilidades (Proporcional ao diâmetro e uniforme) por meio dos cálculos de eficiência relativa, em diferentes intensidades amostrais, verificando o tempo gasto por caminho e por árvore amostrada. Para determinação do tempo gasto nas aferições,

foi utilizado um cronômetro, sendo iniciada a contagem no momento da medição do primeiro nó até a determinação do ramo terminal onde foi quantificado o número de frutos, determinando o tempo gasto para cada caminho.

Segundo Husch et al. (1972) a eficiência relativa é usada para avaliar a eficiência de um procedimento em relação ao outro, bem como para avaliar a eficiência entre diferentes tamanhos e formas. O cálculo da eficiência relativa é dado pela seguinte fórmula:

$$ER (\%) = \left(\frac{cv_{y1}}{cv_{y2}} \times \frac{t_1}{t_2} \right) \times 100$$

onde:

ER = eficiência relativa (%);

cv_{y1} = estimativa do coeficiente de variação do procedimento usado como base comparativa, técnica de probabilidade proporcional ao diâmetro – PPD;

cv_{y2} = estimativa do coeficiente de variação do procedimento a ser comparado, técnica de probabilidade uniforme – PU;

t_1 = tempo de medição nas unidades amostrais (caminhos) obtidos com a técnica de probabilidade proporcional ao diâmetro – PPD;

t_2 = tempo de medição nas unidades amostrais (caminhos) obtidos com a técnica de probabilidade uniforme – PU;

Se a eficiência relativa for menor que 100, significa que o procedimento um é mais eficiente que o procedimento dois, isto indica que a amostragem dos ramos aplicado com PPD é mais eficiente que PU para estimar a produção de frutos. Mas, se o valor for igual ou próximo a 100 ambos os procedimentos fornecem estimativas igualmente precisas, sendo assim o melhor procedimento será aquele que apresentar o menor erro padrão (BORGES, 2009).

As estimativas de produção de frutos obtidas com as técnicas PPD e PU aplicadas em todas as nove árvores, foram comparadas com a produção real de frutos, obtida através do censo.

4.2.1. Exemplo esquemático de amostragem

A partir da ramificação da copa exemplificada abaixo (Figura 7), demonstra-se o procedimento prático de aplicação da AAR, estimando a produção de frutos através de probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU).

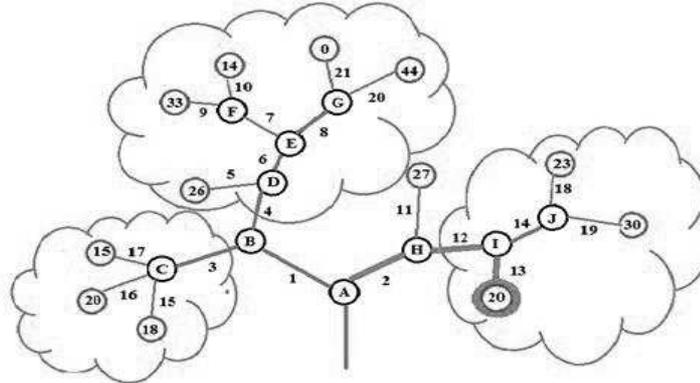


Figura 7. Esquema de ramificação de copa de uma árvore, onde os nós (bifurcações) são representados por A, B, C, D, E, F, G, H, I, J; os números 1 a 21 representam os segmentos de ramo; o número de frutos em cada ramo terminal possui um círculo vermelho; em azul está representado o caminho 1.

Fonte: adaptado de Borges (2009).

Para PU, em cada bifurcação, a probabilidade de seleção (q_{ri}) é obtida pela fração $1/i$, onde i é o número de ramos que se originam de determinado nó. No caso do primeiro nó, denominado “A”, existem dois segmentos de ramo, 1 e 2, então a probabilidade de se escolher o segmento 1 é igual a do segmento 2, ou seja, $\frac{1}{2}$, ou 50%. Já para o nó “C” emergem três segmentos, enumerados 15, 16 e 17, ou seja, cada um ter $\frac{1}{3}$ ou 33% de probabilidade de ser escolhido. A escolha do segmento depende da comparação com o valor u , o qual é sorteado. No caso do nó “A” são sorteados apenas dois cubos, 1 e 2, para o nó “C”, três cubos, ou seja, o número de cubos depende da quantidade de ramos que emergem no nó.

A Figura 7 mostra o caminho selecionado, formado pelos nós A, H e I, terminando em um ramo terminal com 20 frutos. Para estimar a produção de frutos dessa árvore é necessário calcular a probabilidade de seleção (Q_{mi}) do ramo terminal número 13. A probabilidade (Q_{mi}) é obtida pelo produto das probabilidades ao longo do caminho, logo para o caminho 1 (azul) Q_{mi} : $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} : 1/8$ (0,125). A estimativa do número de frutos é dada pela divisão do número de frutos no ramo final (20) e sua respectiva probabilidade incondicional de seleção,

mostrado na Tabela 1. Para o caminho 1 (azul) com PU a estimativa de produção foi de 160 frutos para árvore.

De um modo análogo ao descrito para PU, para PPD é atribuída a média ponderada do seu diâmetro, ou seja, o diâmetro deve ser medido na base do nó, pois cada ramo tem sua probabilidade de seleção baseada no diâmetro. No exemplo, o nó “A” emerge 2 ramos, 1 e 2, cujos diâmetros são 3,55 e 4,35 cm, respectivamente. Logo:

$$qri_1 = \frac{(3,55)^2}{(3,55)^2 + (4,35)^2} = 0,399$$

$$qri_2 = \frac{(4,35)^2}{(3,55)^2 + (4,35)^2} = 0,601$$

Para cada nó, deve ser calculado o valor *qri*, onde o somatório de todos os valores de *qri* sempre será igual a 1 (0,399 + 0,601 = 1). A probabilidade incondicional é dada pelo produto das probabilidades dos ramos sorteados no caminho. Para o caminho 1 (azul) *Qmi*: 0,601 x 0,610 x 0,281: 0,103. A estimativa do número de frutos é dada pela divisão do número de frutos no ramo terminal (20) e sua respectiva probabilidade de seleção (*Qmi*). Para o caminho 1 com PPD, tem-se uma estimativa de 194 frutos.

Os valores estimados com as técnicas de probabilidade devem ser comparados com a produção real obtida através do censo para verificar a viabilidade da técnica.

Tabela 1. Simulação dos cálculos para estimar o número de frutos através das técnicas da probabilidade uniforme e proporcional ao diâmetro. Guarapuava, PR, 2015.

Caminho 1		Probabilidades de seleção (<i>qri</i>)		Valor sorteado	Diâmetro	Probabilidade do ramo final	Nº de frutos no ramo	Estimativa do número de frutos na árvore
Nó	Ramo	PU	PPD	<i>u</i>	D (cm)	<i>Qmi</i>	<i>Ymi</i>	
A	1	½	0,399	0,592	3,55	-	-	-
	2	½	0,601	0,345	4,35	-	-	-
H	11	½	0,390	0,792	1,60	-	-	-
	12	½	0,610	0,421	2,00	-	-	-
I	13	½	0,281	0,139	1,00	PU: 1/8 (0,125) PPD: 0,103	20	PU: 20/ (0,125): 160 PPD: 20/ (0,103): 194
	14	½	0,719	0,823	1,60	-	-	

qri: probabilidade de seleção; *Qmi*: probabilidade de seleção do ramo terminal; *Ymi*: número de frutos no ramo terminal; Estimativa: valor estimado obtido através da divisão do valor real encontrado com a probabilidade incondicional de seleção.

4.3. Caracterização física dos frutos

Os frutos que foram utilizados para análise física foram colhidos na área onde foi realizada a amostragem aleatória de ramos. As cultivares analisadas foram: Barton, Stuart, Shawnee e Choctaw, provenientes da safra de 2014.

Os frutos foram agrupados em lotes de 100 unidades para cada variedade e acondicionados em sacos de polietileno mantendo-os em câmara fria (4 °C) por sete dias após a colheita. Os 100 frutos foram divididos em quatro repetições com 25 frutos cada, constituindo assim a parcela. O delineamento adotado foi inteiramente casualizado, sem fonte de variação externa.

O primeiro passo foi pesar os frutos logo após a colheita em balança digital, obtendo a média de peso em gramas da amêndoa com casca, da casca e amêndoa. A massa seca foi determinada por diferença de peso após secagem em estufa à 65 °C durante 24 horas. Foi analisado o número de frutos necessário para atingir um quilo de amêndoas e a porcentagem de casca resultante do processamento para cada variedade.

As medidas de comprimento e diâmetro dos frutos foram realizadas apenas para amêndoas com casca, pois com a retirada da mesma ocasionava a quebra da amêndoa impossibilitando as análises para amêndoa. O comprimento foi obtido medindo-se a distância da base até o ápice do fruto e o diâmetro foi medido perpendicular ao comprimento, na região de maior dimensão (Figura 8).

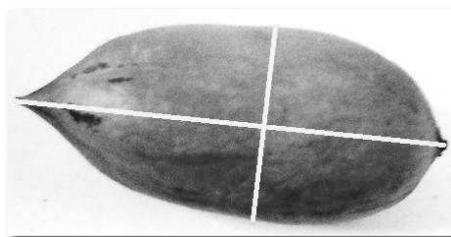


Figura 8. Exemplo de medição de comprimento e diâmetro na amêndoa com casca. Guarapuava, PR, 2015.

Ambas as medições foram realizadas com paquímetro digital da marca Vonder, obtendo as medidas em milímetros. As análises foram realizadas no Laboratório de Fruticultura e pós-colheita do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO. Foi realizada a matriz de correlação entre os caracteres físicos

analisados, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson e uma análise discriminante para diferenciar as quatro cultivares. Foram realizadas análises de normalidade, homogeneidade pelo teste de Bartlett, e as médias foram comparadas pelo teste de *Tukey*, a 5% de probabilidade, com o *software* Assistat versão 7.7 (SILVA, 2014).

4.4. Aquisição do perfil químico por ionização *electrospray* (ESI MS)

Inicialmente as amostras foram liofilizadas durante 24 horas e um *pool* de amostras (n=10) de cada variedade foi macerado com nitrogênio líquido. Em seguida foi pesada uma alíquota de 100 mg e extraída com solução de metanol : água (80:20 v/v) durante 15 minutos em banho de ultrassom de acordo com a metodologia proposta por De Vos et al. (2007). Após centrifugação durante 5 minutos sob 13000 rpm, o sobrenadante foi recolhido e diretamente analisado.

Os *fingerprints* foram adquiridos através do método de inserção direta, utilizando ESI no modo negativo como fonte de ionização. Os experimentos foram conduzidos em um cromatógrafo líquido de ultra eficiência acoplado a espectrômetro de massas (UPLC-MS, Waters Acquity, Milford, – USA) disponível no Departamento de Biologia Vegetal da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Como fase móvel foi utilizado metanol e água com 0,1 % de ácido fórmico (90:10 v/v) em modo isocrático durante 5 minutos. A vazão do solvente foi estabelecida em 0,1 mL/min. A ionização por *electrospray* foi conduzida através das seguintes condições: voltagem de capilar -3,5 KV, cone -30 V, temperatura da fonte e de dessolvatação, 150 e 350 °C, respectivamente. Os dados espectrais foram obtidos em duplicata na faixa de 100 – 800 *m/z*.

Os resultados foram avaliados através de Análise de Componentes Principais (ACP). Para construção dos modelos de análise por agrupamento hierárquico (HCA) e PCA, os dados espectrais obtidos nos *fingerprints* foram alinhados, alisados pelo método de Savitzky-Golay utilizando um polinômio de segundo grau e com os dados centrados pelo modo centroide. Em seguida, a matriz de dados foi normalizada e autoescalada. As análises de HCA e PCA foram realizadas utilizando o *software* Pirouette V. 3.11.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Amostragem aleatória de ramos

As estimativas da produção de frutos de noqueira-pecã, pelas técnicas da probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU) consideraram a árvore como uma população de possíveis caminhos, os quais resultaram em cinco estimativas de produção para cada técnica. Em todos os caminhos amostrados por ambas as técnicas as estimativas subestimaram a média de frutos na árvore (Tabela 2).

Em alguns caminhos foram encontrados poucos frutos no ramo terminal gerando baixas estimativas devido à pequena quantidade de frutos no ramo amostrado, que aliado a uma baixa probabilidade incondicional de seleção (Q_{mi}) produziu estimativas baixas, subestimando a produção real de frutos.

Em algumas árvores, foram selecionados ramos terminais sem frutos, o que implicou na diminuição da média das estimativas da produção de frutos. A escolha de ramos sem frutos desloca a média dos caminhos para valores baixos, havendo uma discrepância com o valor real. Mesma situação relatada por Borges (2009) que quantificando produção de frutos de pequi, também encontrou ramos com nenhum fruto em árvores frutificadas, demonstrando valores baixos nas médias dos caminhos.

O número de frutos encontrado nos ramos terminais amostrados foi em média 3,5 frutos para árvores com 5 anos, 18,6 frutos com 7 anos e 19,2 frutos com 10 anos. Houve um aumento de 81,2% no número de frutos com o aumento de 5 para 7 anos e 3,12% de 7 para 10 anos. A pequena diferença na média de frutos nos ramos amostrados em árvores de 7 e 10 anos demonstra a tendência a estabilização do número de frutos nos ramos terminais.

O tempo necessário para realização da PPD foi em média 5 vezes maior que o necessário para a PU. A diferença de tempo utilizada para aplicação da técnica da PPD está relacionada à dificuldade de medição dos diâmetros, devido a arquitetura da planta. Segundo Lobô (2009), as características específicas de crescimento e disposição de galhos e copa interferem no tempo de amostragem, devido à irregularidade das árvores.

Borges (2009) estimando frutos de pequi afirma que a técnica da PPD demora de 2 a 3 vezes mais que a PU para percorrer o mesmo número de caminhos, número que pode aumentar devido às características da árvore. O menor tempo relacionado a PU favorece sua eficiência em comparação a PPD.

Tabela 2. Variáveis médias da amostragem aleatória de ramos realizada nas árvores de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015.

	<i>m</i>	Frutos ramo	<i>Qmi</i>	$\tilde{y}Qm$	$\tilde{y}Q$	Tempo (s)	<i>cvy</i> (%)	<i>Er</i> (%)	Média real	
5 anos	PPD	1	1	0,0263	38	~	378,9	~	~	
		2	2	0,0211	94,5	66,2	294,9	61,02	548,10	
		3	7	0,0813	86	72,8	195,6	22,54	57,11	
		4	4	0,0707	56,5	68,7	247,8	15,88	25,24	
		5	2	0,0645	31	61,2	318,3	33,40	41,43	
		Médias:	3,2		61,2		287,1	33,21	167,97	96,5 frutos
	PU	1	4	0,0509	78,5	~	55,5	~	~	
		2	2	0,0740	27	52,7	49,5	40,11	360,24	
		3	3	0,0344	87	64,1	53	27,93	70,98	
		4	4	0,0457	87,5	70	112	28,50	45,29	
5		6	0,0550	109	77,8	70,5	15,20	18,99		
	Médias:	3,8		77,8		68,1	27,93	123,87		
7 anos	PPD	1	22	0,0209	1048,33	~	499,6	~	~	
		2	13	0,0379	342,67	695,5	432,6	18,82	169,12	
		3	14	0,0195	715,33	702,11	551	21,39	54,47	
		4	22	0,0311	706,67	703,25	492,8	16,79	26,58	
		5	19	0,0657	289	620,4	400,6	24,90	30,91	
		Médias:	18		620,4		475,3	20,48	70,28	1185 frutos
	PU	1	24	0,0359	666,67	~	91,67	~	~	
		2	26	0,0639	406,67	536,67	58,33	46,45	417,27	
		3	14	0,0312	447,33	506,89	76	36,78	65,16	
		4	18	0,0355	506,33	506,75	62,67	32,07	35	
5		14	0,0445	314	468,2	69,67	8,54	9,59		
	Médias:	19,2		468,2		71,67	30,96	131,75		
10 anos	PPD	1	15	0,0172	868,67	~	285,6	~	~	
		2	23	0,0185	1237,67	1053,17	318	45,03	404,57	
		3	20	0,0294	679,33	928,55	427	37,70	95,81	
		4	23	0,0380	605	847,66	235	30,45	24,06	
		5	18	0,0241	745,67	827,26	361,2	26,93	33,43	
		Médias:	19,8		827,27		325,36	35,03	139,47	1559,3 frutos
	PU	1	19	0,0322	589	~	67	~	~	
		2	22	0,0233	941	765	69	18,35	164,84	
		3	14	0,0353	396,33	642,1	63	21,30	58,61	
		4	18	0,0341	526,33	613,15	69,3	53,39	80,60	
5		20	0,0308	648,33	620,18	56,3	4,89	6,07		
	Médias:	18,6		620,20		64,93	24,48	77,53		

PPD = Probabilidade Proporcional ao Diâmetro ao Quadrado; PU = Probabilidade uniforme de seleção; *m* = número de caminhos percorridos ou intensidade amostral; Frutos ramo = n° médio de frutos no ramo terminal; *Qmi* = probabilidade incondicional de seleção; $\tilde{y}Qm$ = estimativa do número de frutos do caminho *m*; $\tilde{y}Q$ = média do número de frutos para *m* caminhos;; *cvy* = estimativa do coeficiente de variação; *Er* = erro amostral relativo.

As árvores com 10 anos apresentaram a maior produção, aproximadamente 1559,3 unidades (11,2 kg), destacando alguns ramos terminais com o mesmo número de frutos que produziram estimativas diferentes, devido à probabilidade de seleção (*Qmi*) sendo a

responsável pelas altas ou baixas estimativas.

Os coeficientes de variação (cv), para ambas as técnicas de amostragem apresentaram oscilação nos diferentes caminhos, ou seja, apresentaram valores baixos, médios e valores acima do aceitável. Para árvores com 7 anos com PU e com 10 anos com PPD, o coeficiente de variação diminuiu com o aumento da intensidade amostral.

Segundo Pimentel Gomes (2000) o coeficiente de variação (cv) pode ser considerado baixo quando estiver no intervalo de 0 a 10%, médio para o intervalo de 10 a 20% e valores acima dos 30% devem ser averiguados, pois configuram erros não aceitáveis.

Ao analisar somente os erros amostrais produzidos pelas estimativas da AAR, observa-se que os valores foram altos (Figura 9). Percebe-se que o erro amostral (%) diminui à medida que se aumenta a intensidade amostral. Independente da técnica usada (PPD ou PU), quanto mais caminhos são amostrados menores são os erros produzidos pela AAR. Fato também encontrado por outros autores, que sugerem o aumento da intensidade amostral para reduzir a variância e o erro das estimativas (CANCINO, 2005; GOOD et al., 2001; BORGES, 2009).

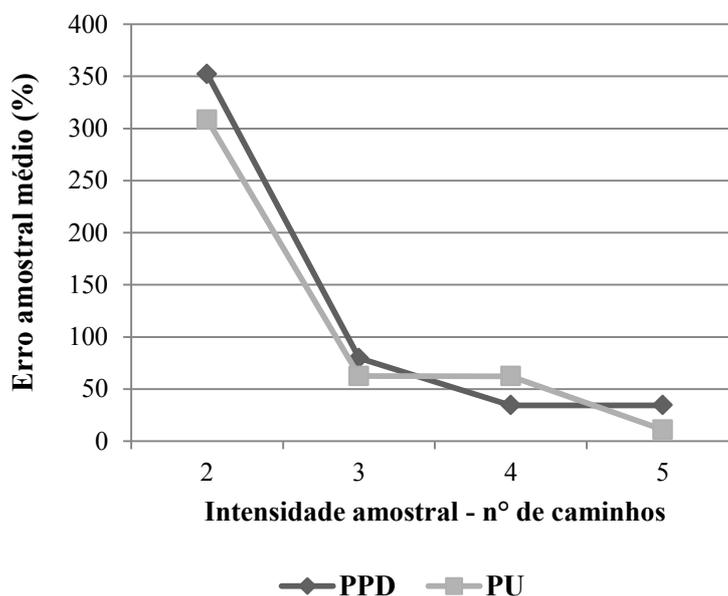


Figura 9. Erro amostral relativo médio (%) da AAR para probabilidade proporcional ao diâmetro e probabilidade uniforme nas diferentes intensidades amostrais. Guarapuava, PR, 2015.

Considerando o erro amostral médio para PPD foi de 125,17% e para PU foi de 111,04%. Utilizando a PU para árvores com 7 e 10 anos para uma intensidade amostral de cinco caminhos foram encontrados erros amostrais com menos de 10%, ou seja, em árvores de maior porte com cinco caminhos encontra-se um erro aceitável.

Para reduzir os erros, Cancino e Saborowski (2007) destacam dois procedimentos que podem ser realizados na amostragem em ramos, como a exclusão de segmentos e a estratificação da copa, para diminuir o número de caminhos.

Os maiores erros foram encontrados para uma intensidade amostral com dois caminhos (352,15% - PPD e 308,35% - PU) e os menores erros com cinco caminhos (34,48% - PPD e 10,99% - PU). Borges (2009) encontrou erros variando de 44,65% a 1270,60% com 10 intensidades amostrais e não recomenda a aplicação das técnicas para quantificação de frutos de pequi devido aos altos valores do erro.

Poudel et al. (2015) testaram AAR em 20 árvores de Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*) e Grand fir (*Abies grandis*), utilizando 3, 6, 9 e 12 ramos terminais em cada árvore. Os autores recomendam a utilização de nove ramos de maneira uniforme (PU) como método mais eficiente para estimar a biomassa, devido ao menor tempo de amostragem e erros parecidos aos gerados com a PPD.

Segundo Evans e Gregoire (2007) a seleção de caminhos pode repetir de forma total ou parcial, não ocorrendo erros amostrais elevados. Para Borges (2009) a decisão de considerar ramos finais já amostrados, diminui o tempo de amostragem total e influencia na variância de algumas estimativas, deixando os dados mais homogêneos. Entretanto, a escolha de estimativas repetidas acarreta prejuízos, pois com a repetição de valores, aumenta a discrepância entre o número real de frutos e a estimativa.

O erro amostral analisado mostrou-se constante com a utilização de três caminhos em oito árvores para ambas as técnicas de amostragem, demonstrando que o esforço amostral fora suficiente para o estudo realizado (Figura 10).

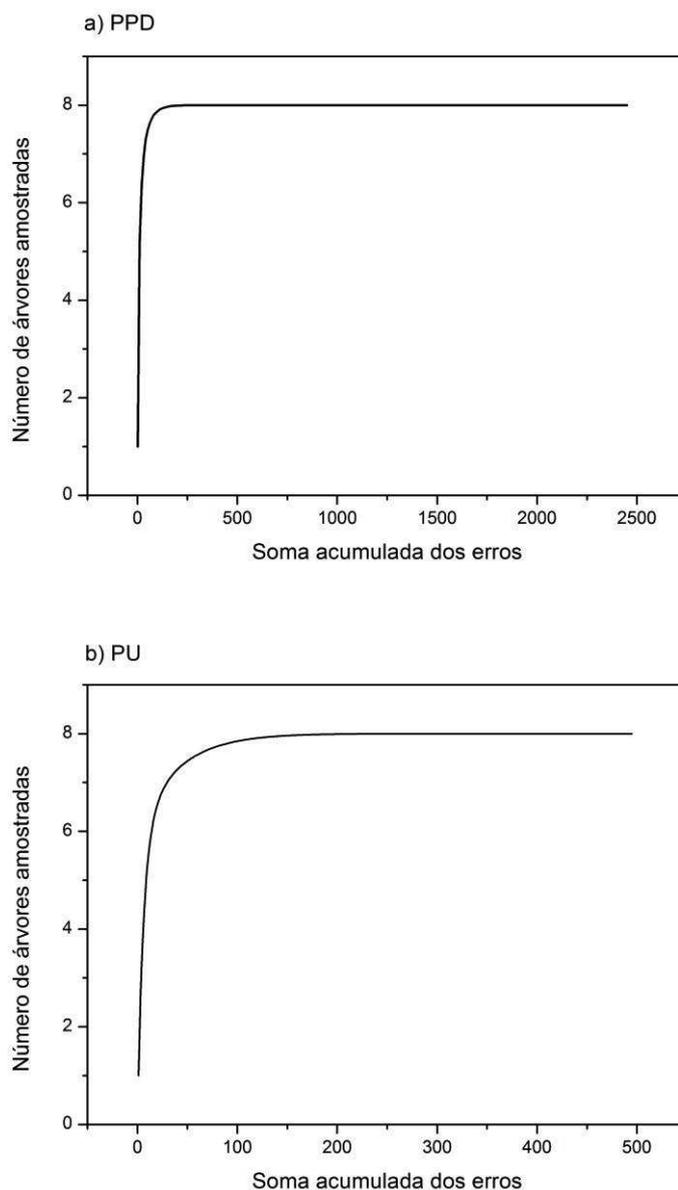


Figura 10. Estabilização do erro amostral para as técnicas da probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) (A) e probabilidade uniforme (PU) (B) utilizando três caminhos como intensidade amostral.

A Figura 10 demonstra a suficiência amostral para ambas as técnicas de amostragem evidenciando que para uma intensidade amostral de três caminhos o erro estabilizou-se e a PPD produziu erros maiores que a PU. O conceito de suficiência amostral está definido como área mínima observada para compor uma amostra em uma comunidade até a estabilização do erro (SCHILLING e BATISTA, 2008).

Cancino e Saborowski (2007) afirmaram que a AAR proporciona estimativas com

menores erros quando aplicada em árvores com copa regular, considerando que os possíveis caminhos tenham igual tamanho. Segundo esses autores, árvores com copas irregulares, com diferentes tamanhos, podem apresentar maior erro, em função de diferença das probabilidades de seleção dos ramos entre os caminhos.

Good et al. (2001) afirmam que o tempo e o erro amostral são aspectos a ser considerados na escolha de qual metodologia utilizar para quantificação do atributo de interesse em árvores, pois é preciso analisá-los conjuntamente para tomar a decisão de utilizar técnicas de amostragem.

Cabe ressaltar que em árvores maiores ocorre uma maior irregularidade de copa, tornando a distribuição dos frutos desuniforme, fazendo com que ocorra uma variação nos erros das amostragens. Lamien et al. (2007) analisando a produção de Carité (*Vitellaria paradoxa*) na África encontraram que a produção de frutos ocorre de maneira desuniforme em árvores com polinização cruzada, causando variação de erro das amostragens, sendo que o fator que justifica a diferença de produção na copa pode ser o vento, que promove a perturbação dos polinizadores, abscisão dos brotos, de flores e frutos juvenis.

William (1989) estimando biomassa de *Pinus sp.* com amostragem em ramos, descreve a tendência do erro diminuir com o aumento das intensidades amostrais, ou seja, quanto maior o número de caminhos amostrados, menor o erro das estimativas.

Borges (2009) estimando a produção de frutos de pequi com amostragem aleatória de ramos, utilizando 10 caminhos, encontrou que as duas técnicas de amostragem (PPD e PU) subestimaram a produção real de frutos, o que ocorreu devido a grande variabilidade da distribuição de frutos no interior na copa.

Lobô (2009) aplicando amostragem de ramos como estimativa para obter volume, biomassa e carbono em árvores do cerrado, encontrou erros amostrais variando de 1,1% a 34,2%, sendo que 70% das árvores apresentaram coeficientes de variação inferior a 10 %.

Ducey et al. (2009) utilizaram AAR para estimar biomassa aérea em uma floresta secundária com 15 anos, em estudo realizado na estação experimental da Universidade Federal Rural da Amazônia, Pará, encontraram erro amostral médio de 14%, considerando cinco caminhos na amostragem.

Good et al. (2001) estimaram a biomassa de sete árvores de *Eucalyptus populnea* utilizando uma intensidade amostral de cinco caminhos e encontraram valores para o erro amostral de até 60%. Os valores altos do erro foram atribuídos a grande variabilidade da

quantidade de folhas existentes nos ramos selecionados.

Temesgen et al. (2011) analisando a AAR para estimar biomassa de coníferas, testaram diferentes quantidades de ramos terminais, como tentativa de aumento de precisão da amostragem e diminuição do erro amostral. Foram testados 6, 12 e 18 ramos por árvore, sendo que o erro diminuiu 43,1% quando a amostra passou de 6 para 12 ramos e 67% quando foram amostrados 18 ramos terminais.

A eficiência relativa apresentou valores médios superiores a 100%, o que indica que a PU foi mais eficiente do que a PPD (Figura 11). As variações nos coeficientes de variação (*cv*) e a diferença de tempo acabam sendo fatores decisivos na análise da eficiência entre as técnicas, pois para PPD a dificuldade de mensuração do diâmetro próximo ao nó em locais de difícil acesso acaba tornando a amostragem menos eficiente.

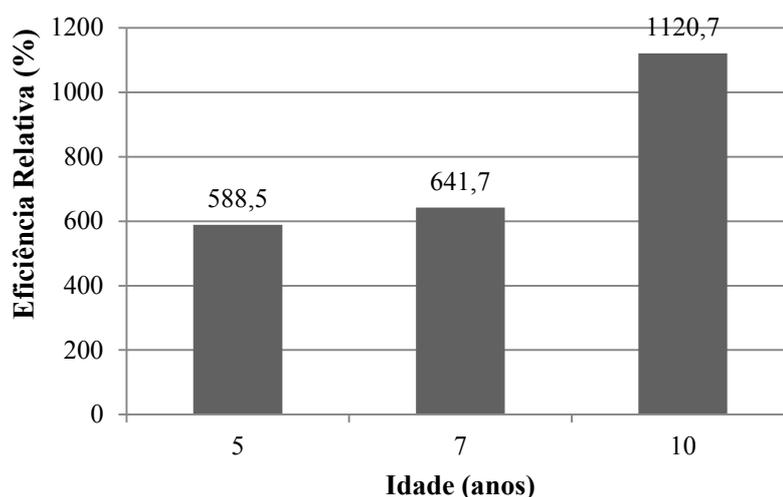


Figura 11. Valores médios de eficiência relativa (ER %) para as árvores de noqueira-pecã com diferentes idades. Guarapuava, PR, 2015

Para árvores com 5 e 7 anos os valores da eficiência relativa foram semelhantes, mas para árvores com 10 anos o valor foi cerca de 1,8 vezes maior. O maior valor encontrado para árvores com 10 anos esta relacionada ao aumento do número de nós, devido ao porte das árvores, ocorre o aumento do tempo de amostragem ocasionando o aumento no valor da eficiência relativa para comparação das técnicas.

A decisão sobre qual técnica de amostragem é mais eficiente na quantificação de um atributo de interesse considera o tempo gasto na amostragem e os coeficientes de variação. A eficiência relativa não é, necessariamente, um indicativo que a estimativa obtida com as

amostragens seja próxima do valor real obtido com o censo. As estimativas podem ter apresentado um valor bastante diferente do real, mas quando se compara as duas técnicas (PPD e PU) o valor da eficiência relativa deve ser considerado.

Com a técnica da PU não é necessário a medição dos diâmetros, tornando a execução da técnica mais rápida. O tempo de amostragem em árvores de noqueira-pecã foi decisivo para a eficiência da técnica da PU. Como o tempo é um fator que afeta a eficiência relativa, quando caminhos repetidos são considerados, ou seja, são amostrados novamente, o tempo é reduzido. A PU é uma técnica mais eficiente para aferição na árvore, mas demonstra erros semelhantes a PPD.

Borges (2009) estimando a produção de frutos de pequi encontrou que a PU foi mais eficiente que a PPD na maioria das árvores amostradas, pelo fato de demandar menos tempo no levantamento dos dados e pelos altos coeficientes de variação, mesmo resultado encontrado no presente trabalho.

5.1.1. Comparação da amostragem em ramos com a produção real

A produção estimada, na safra de 2014, com as técnicas de probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU) subestimou a produção real de frutos nas três idades de plantas avaliadas (5, 7 e 10 anos). Em árvores com cinco anos, em início de produção, a produção real média foi de 0,725 g por árvore, os valores estimados foram de 0,459 g e 0,584 g, para PPD e PU, respectivamente. Em noqueiras-pecã com sete anos a produção real média aumentou para 8,91 kg, a PPD estimou uma produção de 4,4 kg e a PU 3,5 kg, valores abaixo do real. Em plantas com 10 anos a produção real média de noqueira-pecã ficou em torno de 11,7 kg por árvore, enquanto que as produtividades estimadas com as técnicas de PPD e PU foram de 4,9 e 4,6 kg, respectivamente 41,88 e 39,31% inferior ao valor real obtido com o censo (Figura 12).

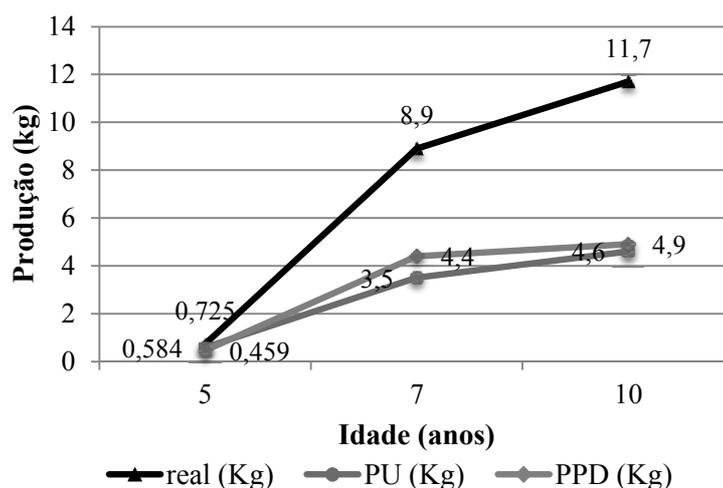


Figura 12. Estimativa de produção de frutos de noqueira-pecã com as técnicas da probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) e probabilidade uniforme (PU) em comparação com a produção real em três diferentes idades (5, 7 e 10 anos). Guarapuava, PR, 2015.

Filippin (2011) analisando a viabilidade econômica de implantação de noqueira-pecã, estima dados de produtividade para plantas de 1 a 20 anos, estimando que a produtividade média aos cinco anos é de 5,4 kg, aos sete anos, 10,8 kg e aos 10 anos aumenta para 18,9 kg por planta, valores superiores aos encontrados no presente trabalho, pois são baseados em expectativas de produção e não são quantificados em campo.

Ortiz (2000) alerta que a produtividade de noqueira-pecã aumenta com o passar do tempo, iniciando aos três ou quatro anos, alcançando a produção comercial aos 10 anos e aumentando a produção até os 20 anos, sendo que após este período tende a estabilizar-se em plantios comerciais.

5.2. Caracterização física e perfil químico por ESI MS para análise de frutos de noqueira-pecã

5.2.1. Caracterização física

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises físicas dos frutos nas diferentes cultivares. Os caracteres físicos massa média dos frutos com e sem casca, da amêndoa, comprimento, diâmetro, rendimento da amêndoa com a retirada da casca, o número de frutos necessários para atingir um quilograma nas cultivares avaliadas. De acordo com a análise estatística, os dados demonstraram normalidade e homogeneidade, havendo diferença entre as médias em todas as características mensuradas.

Tabela 3. Massa do fruto com casca (MF), massa fresca da amêndoa (MFA), massa seca da amêndoa (MAS), massa da casca (MC), diâmetro (D), comprimento (C), rendimento (R) e número de frutos por quilo (F/kg) de quatro cultivares de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015.

Cultivares	MF (g)	MFA (g)	MAS (g)	MC (g)	D (mm)	C (mm)	R (%)	F/ Kg
Choctaw	9,87 a	5,21 a	4,64 ab	4,66 b	24,95 a	45,06 a	52,65 ab	101,52 b
Stuart	10,72 a	5,38 a	4,85 a	5,33 a	25,23 a	40,88 b	49,84 b	93,31 b
Shawnee	8,28 b	4,70 ab	4,39 ab	3,57 c	21,00 b	47,28 a	56,69 a	122,15 a
Barton	7,52 b	4,08 b	3,81 b	3,43 c	21,69 b	41,01 b	54,19 a	132,97 a
CV%	6,25	9,02	9,22	6,19	2,28	2,43	3,76	7,64

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

As cultivares Stuart e Choctaw apresentaram as maiores massa de fruto. Nesse caso, a massa do fruto foi considerada a amêndoa com a casca e não o carpelo que se solta naturalmente com o amadurecimento do fruto. Para produtores que comercializam amêndoa com casca estas variedades são mais indicadas, pois com a maior massa é necessário um menor número de frutos para atingir um quilograma (101,52 frutos para Choctaw e 93,31 frutos para Stuart).

As menores massas de frutos foram encontradas para as variedades Shawnee e Barton, não havendo diferença estatística entre elas. As cultivares com menor massa, considerando a amêndoa com casca, são as que necessitam do maior número de frutos para se obter um quilograma (122,15 frutos para Shawnee e 132,97 para Barton).

Ao analisar a massa fresca da amêndoa, verificou-se que as cultivares que apresentaram maior massa do fruto, Stuart e Choctaw, exibiram as maiores massas para amêndoa. A cultivar Shawnee não diferiu estatisticamente das cultivares com maior massa e a cultivar Barton apresentou a menor massa fresca (4,08 g). Para as amêndoas secas o resultado foi semelhante ao das amêndoas frescas. A quantidade de amêndoa presente no fruto após a secagem é uma característica importante para as indústrias de beneficiamento, devido às perdas geradas com o processo (FILIPPIN, 2011).

A casca da amêndoa da noqueira-pecã, não é considerada um resíduo, pois é utilizada na indústria para fabricação de chás e adubos, embora de valor econômico inferior. Apesar de a casca ser fundamental para o desenvolvimento da amêndoa, muitos comerciantes preferem cultivares que apresentem frutos com menor quantidade de casca, pois isso facilita o beneficiamento (ORTIZ, 2000).

As cultivares Choctaw e Stuart apresentaram um diâmetro médio sendo 15% maior que as demais cultivares avaliadas. O maior comprimento foi encontrado para cultivar Shawnee, a qual apresentou o menor diâmetro, a combinação entre o maior comprimento e o menor diâmetro resultou no maior rendimento entre as cultivares. A cultivar Stuart apresentou o menor comprimento médio e o maior diâmetro, demonstrando o menor rendimento.

Segundo Wells e Conner (2009) o tamanho da noz é importante por diversas razões, os consumidores possuem a tendência de escolher nozes grandes, o que reflete na comercialização, além disso, nozes grandes são mais fáceis para descascar. Todas as cultivares analisadas apresentaram rendimento de amêndoa próximo ou superior aos 50%, corroborando com os resultados de Duarte e Ortiz (2001) verificaram, rendimento de cultivares de noqueira-pecã entre 40 a 60%.

Os maiores rendimentos de amêndoa foram encontrados para as variedades que apresentaram menor massa de fruto, menor diâmetro e menor quantidade de casca. Esse resultado evidencia que amêndoas com baixa massa de fruto e baixa quantidade de casca possuem rendimento superior que amêndoas com maior massa, pois estas possuem também maior quantidade de casca, fato que reduz o rendimento.

Na Tabela 4, verifica-se a matriz de correlação entre as propriedades físicas de frutos de noqueira-pecã, apresentando significância em alguns caracteres analisados.

Tabela 4. Matriz de correlação entre os caracteres massa do fruto (MF), massa fresca da amêndoa (MFA), massa seca da amêndoa (MAS), massa da casca (MC), diâmetro (D), comprimento (C), rendimento (R) e número de frutos por quilo (F/kg) de frutos de noqueira-pecã obtidos em ensaios com quatro cultivares (Barton, Stuart, Shawnee e Choctaw). Guarapuava, PR, 2015.

	MF	MFA	MAS	MC	D	C	R	F/kg
MF	1	-	-	-	-	-	-	-
MFA	0,9671*	1	-	-	-	-	-	-
MAS	0,9424	0,9908**	1	-	-	-	-	-
MC	0,9867*	0,9132	0,8787	1	-	-	-	-
D	0,9235	0,8352	0,7623	0,9497	1	-	-	-
C	-0,1601	0,0950	0,1462	-0,3169	-0,3464	1	-	-
R	-0,8198	-0,6481	-0,5884	-0,9017	-0,9032	0,6877	1	-
F/kg	-0,9980**	-0,9778*	-0,9516*	-0,9770*	-0,9219	0,1080	0,7920	1

(**) – valores significativos a 1% de probabilidade, (*) – valores significativos a 5% de probabilidade pelo teste de correlação de Pearson.

Através dos valores da análise de correlação nas variáveis avaliadas constatou-se uma alta correlação positiva para as variáveis massa fresca da amêndoa e massa do fruto (0,9671), massa da casca e massa do fruto (0,9867) e massa seca da amêndoa com massa fresca da amêndoa. Penoni et al. (2011) analisando características físicas de frutos de noqueira-macadâmia ressaltam que as cultivares que apresentaram elevada massa fresca da amêndoa, obtiveram as menores dimensões, sendo que as cultivares com destaque na dimensão, não demonstraram elevada massa, por essa falta de sincronia não foi realizada a correlação entre dimensão e massa do fruto.

Greco et al. (2014) avaliaram parâmetros físicos e físico-químicos de diferentes genótipos de maracujazeiros e constataram através de matriz de correlação que houve uma correlação alta e positiva para massa de fruto e massa da casca (0,8633).

A característica número de frutos por quilo demonstrou uma correlação alta e negativa com massa do fruto (-0,9980), massa fresca da amêndoa (-0,9778), massa seca da amêndoa (-0,9516) e massa da casca (-0,9770). Correlações positivas e negativas entre caracteres de frutos são índices importantes tanto para o consumo ao natural quanto para agroindústria, pois demonstram quais as características estão mais relacionadas (CARVALHO et al. 2003).

Segundo Degenhardt et al. (2005) as correlações são utilizadas com frequência em plantas de ciclo longo, nativas ou exóticas, auxiliando na seleção de um caráter ou para

esclarecer relações entre caracteres de importância econômica para a cultura. Penoni et al. (2011) afirmam que as nozes são quantificadas em casca mais amêndoa, sendo assim, a análise dos frutos de diferentes cultivares fornece informações fundamentais para exploração de cultivares superiores.

Por meio da análise discriminante para as cultivares, os atributos número de frutos/kg e rendimento das amêndoas são os melhores descritores para a discriminação entre os grupos. Isto se deve ao seu baixo valor da estatística de Lambda de Wilks, pois quanto menor a estatística da variável, melhor será a discriminação dos grupos estudados.

Tabela 5. Variáveis da análise discriminante para caracteres físicos de frutos de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015.

	Wilks' Lambda	Partial Lambda	F-remove (3,387)	p-level	Toler.	1-Toler. (R-Sqr.)
Comprimento (mm)	0,156569	0,389036	202,5891	0,000000	0,658299	0,341701
Diâmetro (mm)	0,095226	0,639646	72,6740	0,000000	0,587063	0,412937
Massa fresca do fruto (g)	0,078864	0,772358	38,0211	0,000000	0,011551	0,988449
Massa fresca da casca(g)	0,073986	0,823273	27,6916	0,000000	0,020328	0,979672
Massa seca da amêndoa (g)	0,073250	0,831553	26,1314	0,000000	0,032450	0,967550
Rendimento das amêndoas (%)	0,064333	0,946803	7,2480	0,000096	0,044267	0,955733
Número de frutos/kg	0,062333	0,977178	3,0128	0,030017	0,389904	0,610096

A análise de discriminante foi efetuada com um total de 397 indivíduos (frutos), sendo que esta foi capaz de classificar corretamente 91,70% do total das amostras. A matriz de classificação é dada abaixo. A porcentagem correta de classificação das amêndoas variou de 83 a 100%. A variedade Choctaw foi classificada com menor porcentagem de acerto entre as quatro variedades de amêndoas de noqueira-pecã avaliadas. A variedade Shawnee apresentou 100% de correta classificação.

Tabela 6. Matriz de classificação para análise discriminante. Guarapuava, PR, 2015.

	Porcentagem de classificação	Barton	Stuart	Choctaw	Shawnee
Grupo		p = 0,24433	p = 0,25189	p = 0,25189	p = 0,25189
Barton	90,72	88	2	4	3
Stuart	93,00	1	93	6	0
Choctaw	83,00	6	11	83	0
Shawnee	100,00	0	0	0	100
Total	91,69	95	106	93	103

Três funções de Fisher foram geradas para identificar em qual grupo as amostras foram classificadas. A primeira função (função 1) apresenta auto valor 5,32, sendo, portanto a função que melhor representa a distribuição e classificação das amostras em suas variedades de amêndoas de noqueira-pecã. Esta, por sua vez, representa alto poder discriminativo, pois apresenta uma proporção acumulada de 80,60%. A função 2 apresenta autovalor de 0,95 e colabora com 14,40% de poder de enquadramento das amostras em suas respectivas variedades de amêndoas. A porcentagem total acumulada das duas primeiras funções é de 95,0%, sendo considerada uma proporção alta em estudos que envolvem análises de discriminante. A função 3 colabora apenas com 5% da explanação da variabilidade dos dados.

Tabela 7. Funções de Fisher para representar a distribuição das amostras das cultivares de noqueira-pecã. Guarapuava, PR, 2015.

Atributos	Função 1	Função 2	Função 3
Comprimento (mm)	-0,8808	-0,7502	0,0426
Diâmetro (mm)	0,6500	-0,4341	-0,8185
Massa fresca do fruto (g)	3,2963	-4,2259	-2,7325
Massa fresca da casca(g)	-1,3429	3,2126	2,9391
Massa seca da amêndoa (g)	-1,7918	2,0664	1,2795
Rendimento das amêndoas (%)	-0,5673	1,1512	1,0710
Número de frutos/kg	0,1736	0,1804	-0,2640
Autovalor	5,3255	0,9516	0,3299
Proporção acumulada	80,60%	95,00%	100,0%

Das três funções de Fisher que foram geradas nesta análise discriminante, apenas duas foram plotadas (Figura 13) e mostram as classificações das variedades de amêndoas de noqueira-pecã. Na primeira função discriminante (Função 1) valores altos da massa fresca do fruto levam a escores mais positivos, como no caso da variedade Stuart. Isto ocorre devido a alto e positivo escore deste atributo. A massa seca da amêndoa apresenta escore alto e negativo na função 1 e por isto, valores altos deste atributo leva a variedade a escores mais negativos, como no caso da variedade Shawnee. A massa fresca da casca por apresentar também, escore alto e negativo segue a mesma lógica anterior, ou seja, altos valores deste atributo leva a variedade de noqueira-pecã a escores mais negativos, grupo da variedade Shawnee.

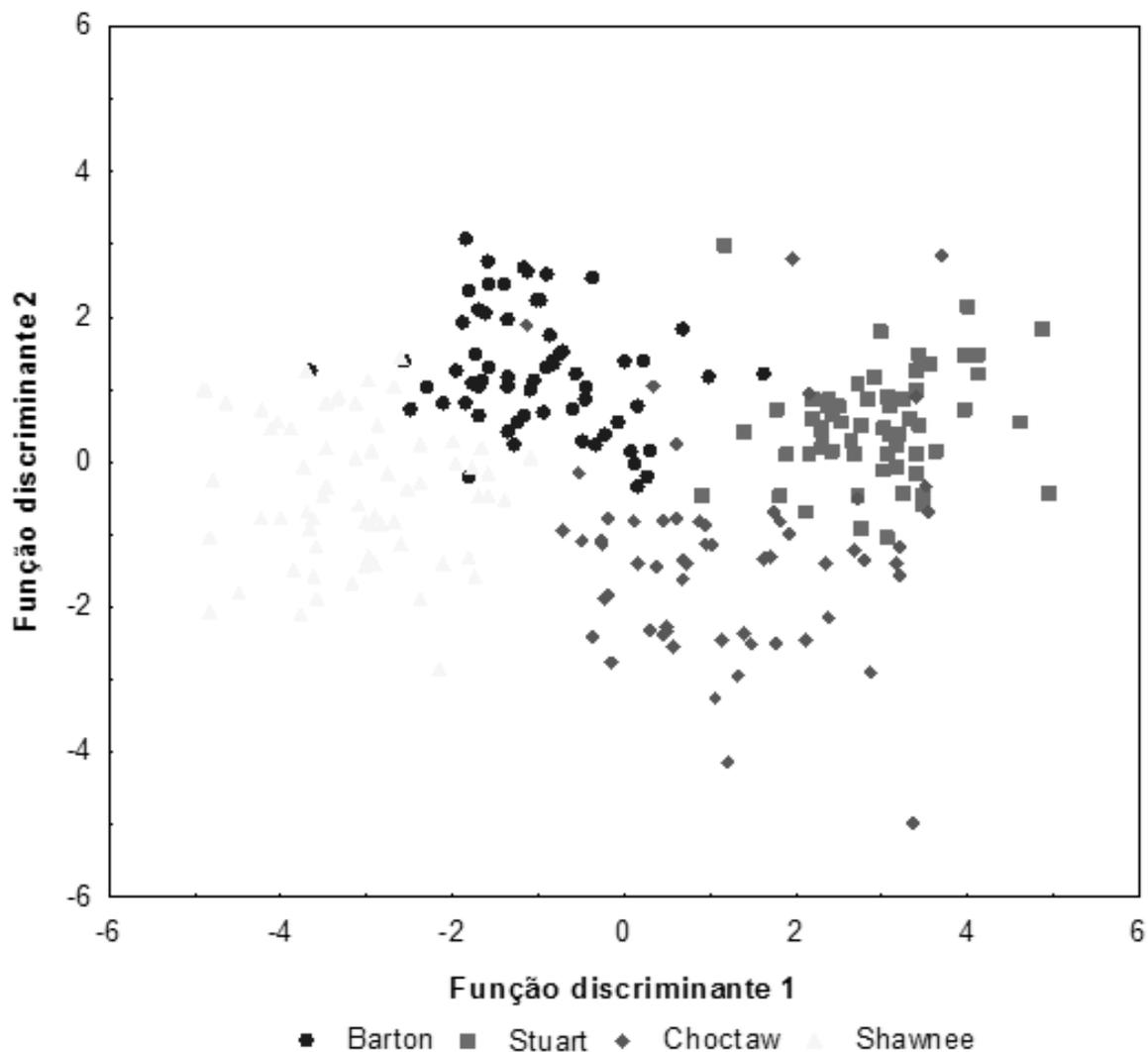


Figura 13. Gráfico da classificação entre as cultivares de amêndoas noqueira-pecã: Barton, Stuart, Choctaw e Shawnee. Guarapuava, PR, 2015.

Venkatachalan (2004) analisando características químicas de 24 cultivares de noqueira-pecã, salienta que frutos provenientes de cultivares nativas geralmente são menores, mais difíceis de descascar e com casca mais espessa. Cultivares melhoradas, enxertadas, possuem maior tamanho, rendimento, qualidade, precocidade e resistência a doenças (Figura 14).



Figura 14. Amêndoa com casca para as cultivares Barton, Stuart, Choctaw e Shawnee. Guarapuava, PR, 2015.

Para os produtores rurais a cultivar Stuart seria a mais recomendada para o plantio, devido ao menor número de frutos para alcançar um quilograma (93,31). As indústrias processadoras devem dar preferência as cultivares Barton e Shawnee, devido a menor quantidade de casca possuem o maior rendimento de amêndoa. Deve-se ressaltar que as características físicas não devem ser o único parâmetro para escolha de cultivares de noqueira-pecã, pois a espécie necessita de polinização cruzada, devido a não coincidência de maturidade dos órgãos masculinos e femininos.

5.2.2. Perfil químico por ESI MS

O estudo do perfil químico das quatro cultivares de noqueira-pecã foi realizado com o objetivo de fornecer informações adicionais sobre características de cada cultivar, servindo apenas como um modelo de classificação (Figura 15).

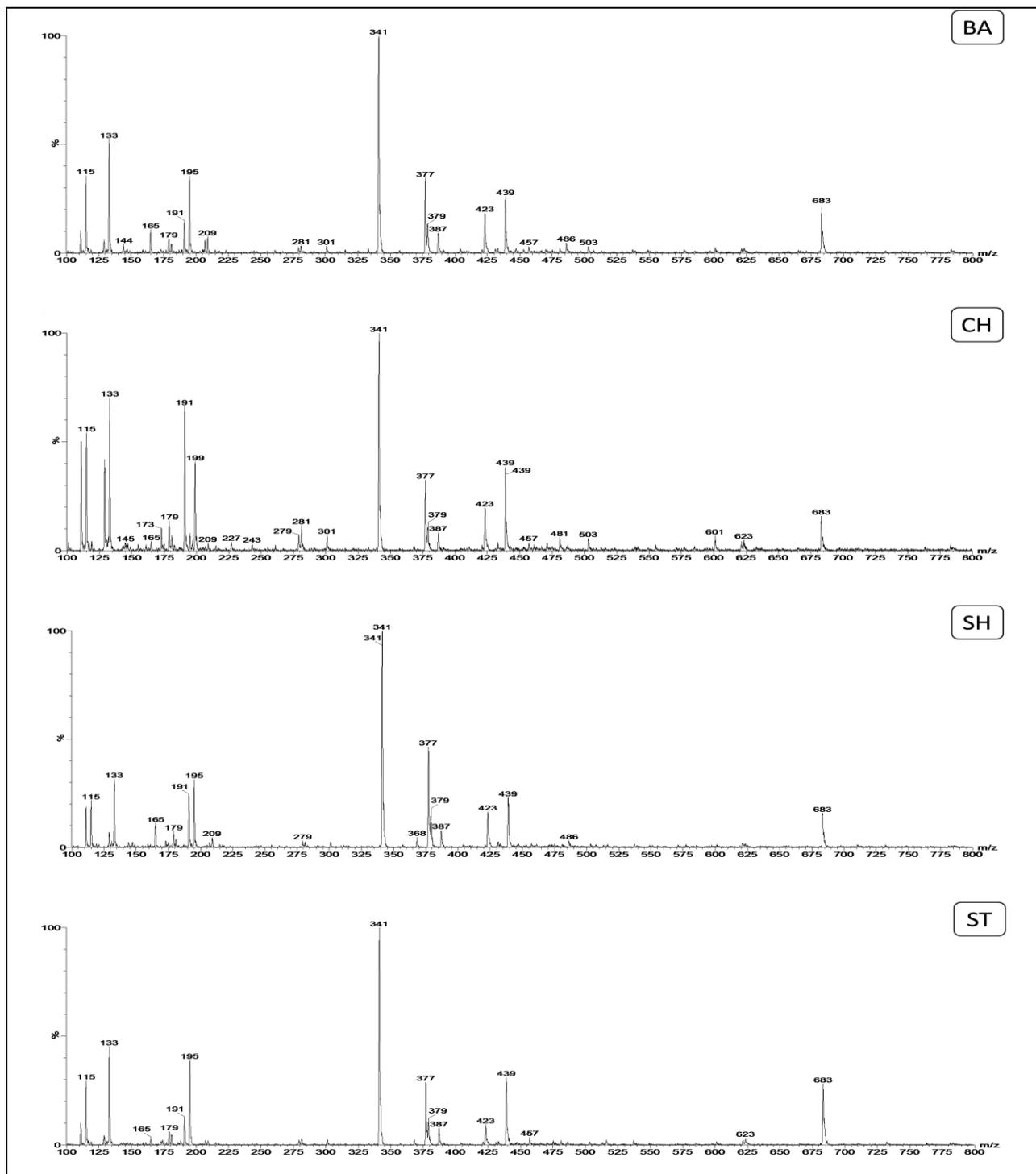


Figura 15. Espectros de massas adquiridos através de inserção direta, em modo ESI (-), para

as cultivares Barton (BA), Choctaw (CH), Shawnee (SH) e Stuart (ST). Guarapuava, PR, 2015.

O perfil químico dos metabólitos presentes nas amostras de noqueira-pecã mostrou pequenas diferenças entre as cultivares (Figura 15). Essas diferenças podem ser atribuídas à diversidade metabólica correspondente a cada cultivar. Estes espectros também foram simultaneamente adquiridos em modo positivo, no entanto os resultados não se mostraram adequados para descrever as amostras.

A melhor visualização dos íons em modo negativo sugere que os metabólitos apresentam grupos ácidos, possivelmente decorrentes de ácidos graxos. Esse resultado corrobora com outros estudos previamente reportados, que indicam grandes concentrações de ácidos graxos em amostras de origem semelhante (DIERKES et al., 2012; MAGUIRE et al., 2004).

A análise dos espectros de massas (*fingerprints*) demonstra grande similaridade entre os íons mais intensos para as quatro cultivares de noqueira-pecã. Essa semelhança espectral foi verificada a partir de uma Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA), na qual foi possível correlacionar às amostras em um dendograma.

A Figura 16 exhibe a análise de HCA para as quatro cultivares de noqueira-pecã. Observa-se que com um índice de similaridade próximo de 0.8 é possível discriminar as quatro variedades. Esse alto índice de similaridade entre as amostras indica que as quatro variedades apresentam perfis químicos semelhantes.

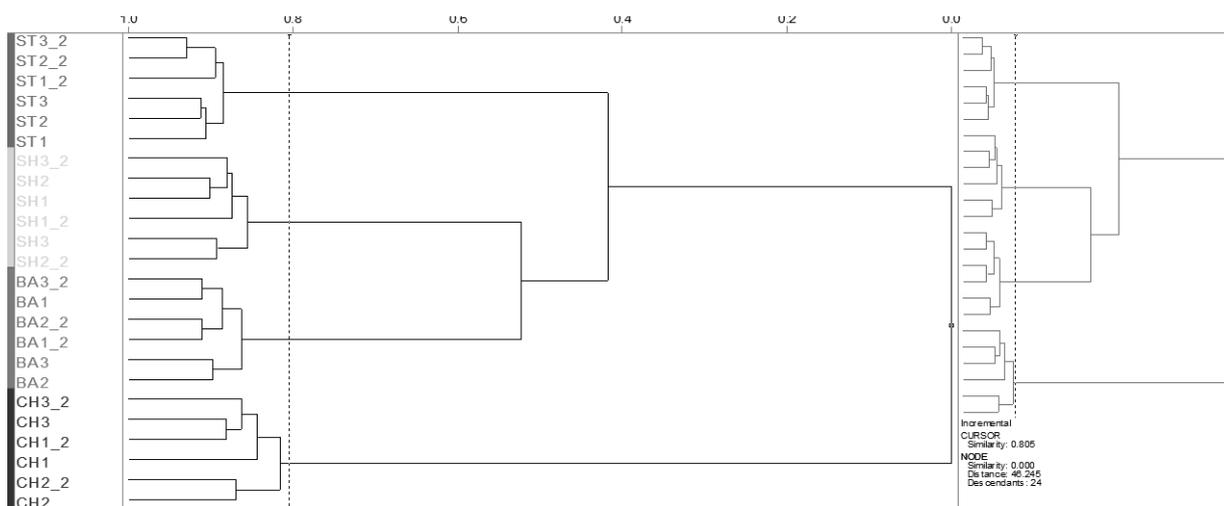


Figura 16. HCA para as cultivares Stuart (ST), Shawnee (SH), Barton (BA) e Choctaw (CH).

Bouali et al. (2014) avaliando a composição química de amêndoas de noqueira-pecã por espectrometria de massas (GC-MS) verificaram que em 20 semanas após o início do amadurecimento a maioria dos componentes químicos foram detectados, sendo os mais abundantes β -sitosterol, Δ^5 -Avenasterol e Campesterol em todas as fases de maturação.

Segundo Firestone (2006) as amêndoas de noqueira-pecã, independente de sua variedade, possuem na sua composição diversos ácidos graxos que caracterizam as amêndoas, sendo na maioria ácido oleico (49 – 69%), linolêico (19 – 40%), linolênico (0 – 3%), palmítico (5 – 11%) e esteárico (1 – 6%).

Salvador (2014) analisando o perfil de ácidos graxos da torta de noqueira-pecã, que é um subproduto da extração do óleo, analisou as variedades Mahan e uma mistura das variedades Barton e Desirable e encontrou que os extratos avaliados apresentaram o ácido oleico como ácido graxo majoritário seguido do ácido linolêico e também os ácidos palmítico, esteárico e araquídico.

Geralmente, as nozes são ricas em ácidos graxos monoinsaturados, principalmente ácido oleico, mas contém quantidades menores de ácidos graxos poliinsaturados, predominantemente o linolêico (BLOCK e BARRERA-ARELLANO, 2010). Brunner (1994) salienta que materiais da mesma espécie de planta podem apresentar diferenças, de acordo com as condições e tratamentos de pós-colheita, com a idade e com o modo de extração.

Cabral (2010) utilizando ionização por *electrospray* para caracterizar castanha de caju (*Anacardium occidentale*), através da análise de perfil químico detectou no modo negativo os principais ácidos graxos constituintes da amêndoa: palmitolênico, palmítico, margárico, linolênico, oleico, esteárico e araquídico.

Simas (2010) caracterizando espécies vegetais por espectrometria de massas obteve o perfil químico da amêndoa da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) e constatou que os principais picos de íons encontrados na amostra são característicos de ácidos graxos como o linolêico (44%), oleico (29%), palmítico (16%) e o esteárico (9,2%).

Para melhorar a visualização dos resultados, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) com o objetivo de determinar a distribuição espacial das amostras em um espaço de dimensão menor, decompondo a matriz de dados original em duas outras matrizes – Escores (com as amostras) e Pesos (com as variáveis). Além disso, determinar quais íons são característicos de cada variedade.

A Figura 17 exhibe os gráficos de escores e pesos (ou *loadings*) para as quatro

variedades de noqueira-pecã. Como é possível observar na Figura 17, com apenas duas componentes principais (PC1 e PC2), é possível determinar mais de 75% da variância dos dados. Esse método de reconhecimento de padrões não supervisionado permite distinguir diferenças mínimas entre os espectros, que são difíceis de serem observados sem a ajuda de uma análise multivariada. Foi escolhido como pré-processamento dos dados o autoescalamiento, tornando os dados adimensionais e dando a todas as variáveis a mesma importância na análise.

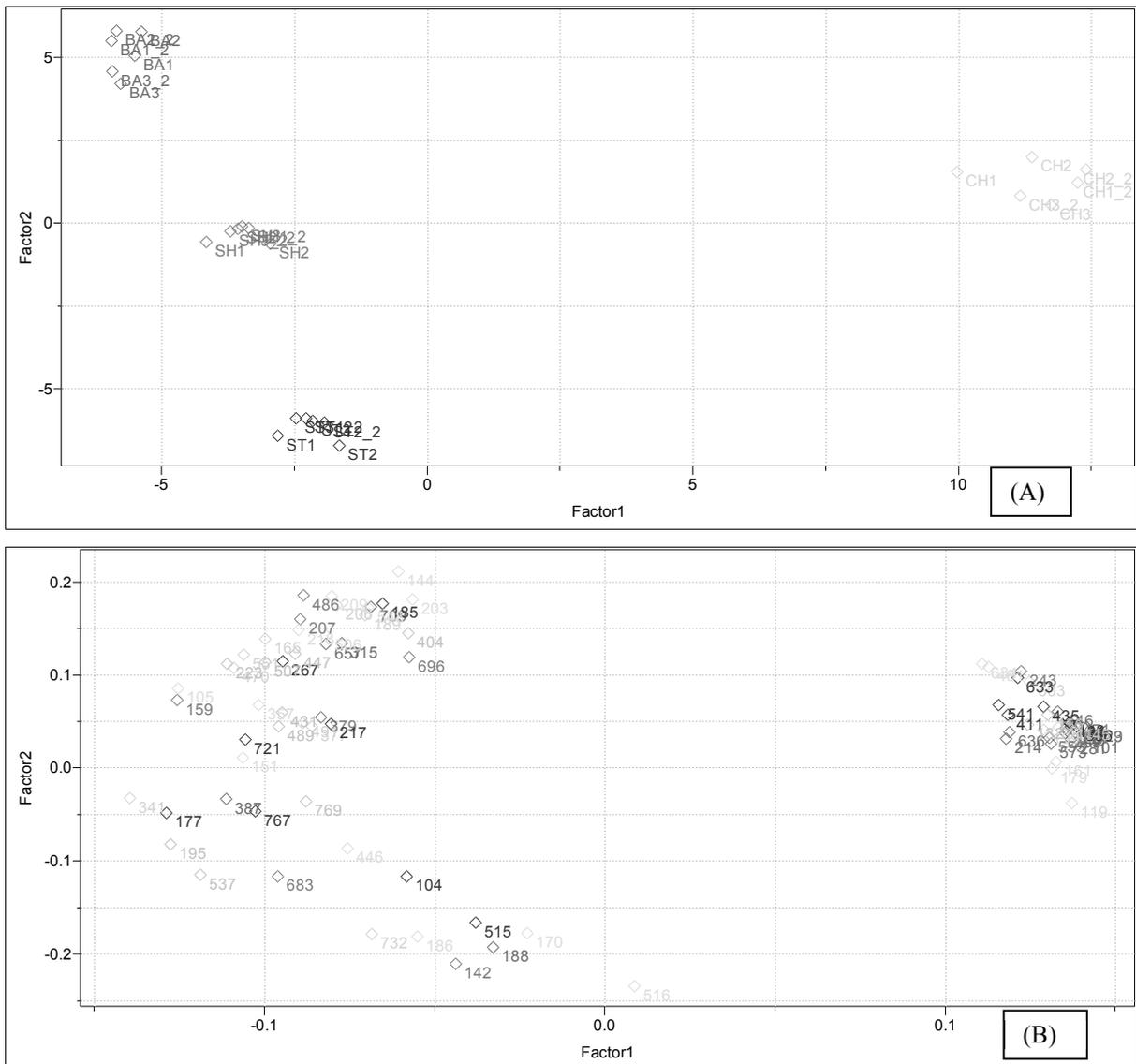


Figura 17. PCA das quatro espécies de nozes analisadas. PC1 = 55,57%; PC2 = 20,31%. Gráfico de scores (A) e loadings (B). CH: Choctaw; SH: Shawnee; BA: Barton; ST: Stuart. Guarapuava, PR, 2015.

Como se pode observar na Figura 17A, cada variedade foi agrupada em uma classe diferente, o que significa que embora elas apresentem grande similaridade espectral, elas não são iguais. Cada variedade tem íons característicos que permitem a sua distinção. No gráfico de pesos (Figura 17B) é possível observar os íons responsáveis pela separação das amostras.

Em trabalho semelhante, Cabral (2010) analisando amêndoas de castanha de caju, provenientes de diferentes clones, demonstrou através da Análise de Componentes Principais (PCA) a tendência ao agrupamento, apresentando claramente três grupos distintos para amêndoas de clones de cajueiro.

Cabe ressaltar que este estudo foi realizado em um espectrômetro de massas do tipo Triplo quadrupolo (QQQ) e desse modo apresenta resolução unitária, ou seja, não é possível identificar os íons através de sua massa exata. Entretanto salientamos que esse estudo abre portas para futuros trabalhos, com o objetivo de identificar as diferenças presentes em cada tipo de cultivar.

6. CONCLUSÕES

- 1) A amostragem aleatória de ramos (AAR) subestimou a produção real de frutos de noqueira-pecã nas três idades avaliadas (5, 7 e 10 anos). Com a utilização de três caminhos para quantificação da produção de frutos em oito árvores de noqueira-pecã o erro estabilizou-se, ou seja, sugere-se a utilização de no mínimo três caminhos para estimar a produção de frutos com menor erro.
- 2) A técnica da probabilidade uniforme (PU) foi considerada mais eficiente que a probabilidade proporcional ao diâmetro (PPD) nas árvores amostradas, devido ao fato de demandar menos tempo de amostragem, mas com estimativas de produção e erros experimentais semelhantes. O fator tempo foi determinante na comparação entre as duas técnicas;
- 3) O estudo do perfil químico através da Análise de Componentes Principais permitiu diferenciar as quatro cultivares (Barton, Stuart, Shawnee e Choctaw) de noqueira-pecã de maneira inequívoca;
- 4) A cultivar Stuart apresentou maior massa de fruto, de amêndoa e de casca, obtendo o menor rendimento entre as avaliadas. A cultivar Choctaw demonstrou alta massa de fruto e amêndoa, com menor quantidade de casca, alcançando um rendimento intermediário. Para as cultivares Shawnee e Barton foram encontrados os maiores rendimentos de amêndoa, devido a menor quantidade de casca.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, M. M.; LONGHI, S. J.; BARROS, P. L. C.; BRENA, D. A. Caracterização da chuva de sementes, banco de sementes do solo e banco de plântulas em Floresta Estacional Decidual ripária Cachoeira do Sul, Brasil. **Scientia Forestalis**, n.66, p.128-141, 2004
- BACKES, P.; IRGANG, B. **Árvores cultivadas no sul do Brasil: guia de identificação e interesse paisagístico das principais espécies exóticas**. Porto Alegre: Paisagem do Sul, 2004
- BARBEIRO, L. S. **Sistema de amostragem para quantificar a produção de sementes de *Bertholletia excelsa* h.b.k (Castanha do Brasil) na região de Oriximiná – PA**. 2012, 130p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade Federal do Paraná
- BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Composition and stability of Pecan nut (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch) kernels and oil. In: **Advances in Fats and Oil Research**, India, 2010
- BORGES, L. M. **Amostragem aleatória de ramos como técnica para quantificar a produção de frutos de *Caryocar brasiliense* camb. (caryocaraceae)**. 2009, 168p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília
- BOUALI, I.; TRABELSI, H.; HERCHI, W.; MARTINE, L.; ALBOUCHI, A.; BOUZAIEN, G.; SIFI, S.; BOUKHCHINA, S.; BERDEAUX, O. Analysis of pecan nut (*Carya illinoensis*) unsaponifiable fraction. Effect of ripening stage on phytosterols and phytostanols composition. **Food Chemistry**, v. 164, p.309 – 316, 2014
- BRUNNER, G. **Gas Extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. New York: Springer, 1994. p.386.
- CABRAL, E. C. **Utilização da técnica de *Fingerprinting* por Espectrometria de massas para Análise de Extratos de Produtos Naturais**. 2010, p.145 (Tese) (Doutorado em Química Orgânica) Universidade de São Paulo
- CANCINO, J. Determinación del tamaño de la muestra em el muestreo RBS com selección sin reposición em la primera etapa. **Bosque**, v.26, n.1, p.65 – 75, 2005
- CANCINO, J.; SABOROWSKI, J. Comparison of randomized branch sampling with and without replacement at the first stage. **Silva Fennica**, v.39, n.2, p. 201 – 216, 2005
- CANCINO, J.; SABOROWSKI, J. Improving RBS estimates – effects of the auxiliary variable, stratification of the crown and deletion of segments on the precision of estimates. **Journal of Forest Science**, v.53, n.7, p.320 – 333, 2007
- CARVALHO, M. G.; COSTA, J. M. C.; SOUZA, V. A. B.; MAIA, G. A. Avaliação dos parâmetros físicos e nutricionais de amêndoas de chichá, sapucaia e castanha-do-gurguéia. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 39, n. 4, p. 517-523, 2008

- CARVALHO, J.E.U.; NASCIMENTO, W. M. O.; MÜLLER, C. H. Características físicas e físico-químicas de um tipo de bacuri (*Platonia insignis* Mart.) com rendimento industrial superior. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.25, n.2, p.326-328, 2003
- CHITARRA, M. I. F. Colheita e qualidade pós-colheita de frutos. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v.17, n. 179, p.8-18, 1994
- CRISOSTO, H.C.; JOHSON, R.S.; DEJONG, T. Orchard factors affecting postharvest stone fruit quality. **Hort Science**, Alexandria, v. 32, n. 5, p. 820-823, 1997
- COELHO, A. H. R. Qualidade pós-colheita de pêssegos. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.17, n.180, p.31-39, 1994
- DE VOS, R. C. H. et al. Untargeted large-scale plant metabolomics using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Nature protocols**, v. 2, n. 4, p. 778–791, 2007
- DEGENHARDT, J.; DUCROQUET, J.; GUERRA, M. P.; NODARI, R. O. Variação fenotípica em plantas de duas famílias de meios-irmãos de goiabeira-serrana (*Acca sellowiana* Berg.) em um pomar comercial em São Joaquim-SC. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 462-466, 2005
- DIERKES, G. et al. High-Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Profiling of Phenolic Compounds for Evaluation of Olive Oil Bitterness and Pungency. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, p. 759 –766, 2012
- DINIZ, M. E. R. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. 2011. 108p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais
- DUARTE, V.; ORTIZ, E. R. N. Podridão de *Phytophthora* da amêndoa e casca da noqueira-pecã no Brasil. **Livraria Rural**, Campinas, p.493-508, 2001
- DUCEY, M. J.; ZARIN, D. J.; VASCONCELOS, S. S. & ARAUJO, M. M. Biomass equations for forest regrowth in the eastern Amazon using randomized branch sampling. **Acta Amazônica**, v.39, n.2, p. 349-360, 2009
- EMATER. Empresa de Assistência técnica e Extensão Rural. 2011. Disponível em: <<http://www.emater.rs.gov.br>> Acesso em 14 abr. 2015
- EVANS, A. M.; GREGOIRE, T. G.; The tree crown distribution of hemlock woolly adelgid, *Adelges tsugae* (Hem., Adelgidae) from randomized branch sampling. **Journal of Applied Entomology**, v.131, n.1, p. 26 – 33, 2007
- FAGUNDES, G. R.; YAMANISHI, O. K. Características físicas e químicas de frutos de mamoeiro do grupo ‘solo’ comercializados em 4 estabelecimentos de Brasília – DF. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.3, n.3, p.541-545, 2001

FENN, J. B.; MANN, M.; MENG, C. K.; FU WONG, S.; WUITEHOUSE, C. M. Electrospray ionization for mass Spectrometry of large Biomolecules. **Science**, v. 246, p. 64 – 71, 1989

FILIPPIN, I. L. **Viabilidade econômica do cultivo de Nogueira pecã em áreas de Reserva Legal e de Preservação Permanente**. 2011, p.74, Dissertação, (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Sementes), Universidade Federal de Pelotas

FIRESTONE, D. Physical and Chemical characteristics of oils fats and waxes. Washington D.C. **Press AOAC**, 2006

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

GATTO, D. A.; MARTINS, M. F.; CADEMARTORI, P. H. G.; STANGERLIN, D. M.; CALEGARI, L.; BELTRAME, R. Segregação do lenho de Nogueira-pecã (*Carya illinoensis*) pela variação radial da massa específica básica. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v.7, p. 838-843, 2012

GOBBO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influencia no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**. v.30, p.374 – 381, 2007

GOMES, R. P. **Fruticultura Brasileira**. São Paulo, Nobel. p. 72 – 75, 1976

GOOD, M.; PATERSON, M.; BRACK, C.; MENGERSEN, K.; Estimating tree component biomass using variable probability sampling methods. **Journal of Agricultural**, v.6, p. 258 – 267, 2001

GOVE, J. H.; DUCEY, M. J.; VALENTINE, H. T. Multistage point relascope and randomized branch sampling for downed coarse woody debris estimation. **Forest Ecology and Management**, v.155, p. 153 – 162, 2002

GRECO, S. M. L.; PEIXOTO, J. R.; FERREIRA, L. M. Avaliação física, físico-química e estimativas de parâmetros genéticos de 32 genótipos de maracujazeiro azedo cultivados no Distrito Federal. **Rev. Biosc.**, v. 30, n.1, p. 360-370, 2014

GREGOIRE, T. G.; VALENTINE, H. T. **Sampling strategies for natural resources and the environment**. New York, p.474, 2007

GREGOIRE, T. G.; VALENTINE, H. T.; FURNIVAL, G. M. Sampling methods to estimate foliage and other characteristics of individual trees. **Ecology**, v. 76, n.4, p.1181 – 1194, 1995

GROSS, J. H. **Mass spectrometry: a textbook**. Heidelberg, Germany: Springer Verlag, 2004. 518 p.

HUSCH, B.; MILLER, C.; BEERS, T. W. **Forest mensuration**. 2 ed. New York: John

Wiley & Sons, 1972, 410 p.

JESSEN, R. J. Determining the fruit count on a tree by randomized branch sampling. **Biometrics**, v.11, n.1, p. 99 – 109, 1955

KÖPPEN, W. **Climatologia: com um estudo de los climas de La tierra**. México: Fondo de Cultura Econômica, 1948. 478p.

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

LAMIEN, N.; TIGABU, M.; GUINKO, S.; ODEN, P. C. Variations in dendrometric and fruiting characters of *Vitellaria paradox* populations and multivariate models for estimation of fruit yield. **Agroforestry System**, v.69, p. 1 – 11, 2007

LÔBO, R. N. **Método de Amostragem Aleatória de Ramos (AAR) como técnica para estimar volume, biomassa e estoque em cerrado sensu-stricto**. 2009, 80p., Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília

LÔBO, R. N. **Amostragem aleatória de ramos como método para estimar os estoques em volume, biomassa e carbono em Floresta Estacional no estado de Goiás**. 2012, 127p., Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília

MAGUIRE, L. S. et al. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. **International journal of food sciences and nutrition**, v. 55, n. 3, p. 171–178, 2004

MENDONÇA, J. C. F. **Caracterização física e química por espectrometria de massas com ionização por electrospray dos grãos defeituosos e sadios de cafés**. 2008, p.188. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) Universidade Federal de Minas Gerais

MURGU, M. **Saponinas e Glicosídeos de *Sapindus saponaria*: Metodologias de Análise por Espectrometria de massa e Relação com fungos Endofíticos**. 2002, p. 133. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de São Carlos

NASS. **Noncitrus Fruits and Nuts**. National Agricultural Statistics Service, USDA, 2013 Disponível em: http://www.agmrc.org/commodities__products/nuts/pecans/. Acesso em: 14 abr. 2015

OLIVEIRA, M. E. B.; BASTOS, S. R.; FEITOSA, T.; CASTELO BRANCO, M. A.; SILVA, M. das G. Avaliação de parâmetros de qualidade físico-químicos de polpas congeladas de acerola, cajá e caju. **Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.19, n.3, p.326-332, 1999

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

- ORTIZ, E. **Propriedades nutritivas e nutracêuticas das nozes**. (Monografia) Especialização em Tecnologia de Alimentos, Universidade de Santa Cruz do Sul, RG, Brasil. p.49, 2000
- PENONI, E. dos S.; PIO, R.; RODRIGUES, F. A.; MARO, L. A. C.; COSTA, F. C. Análise de frutos e nozes de cultivares de Nogueira-macadâmia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n. 12, p.2080 – 2083, 2011
- PIMENTEL GOMES, F. **Curso de Estatística Experimental**. 14 ed. Piracicaba: Degaspari, 2000, 477p.
- POLETO, T.; LAZAROTTO, M.; BAGGIOTTO, C.; MUNIZ, M. F. B.; POLETO, I.; HAMANN, J. J.; MACIEL, C. G.; WALKER C. Análise de características dos frutos de cultivares de Nogueira-pecã cultivadas no Rio Grande do Sul. **Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão**, UNIFRA, 2012
- POUDEL, K.; TEMESGEN, H.; GRAY, A. N. Evaluation of sampling strategies to estimate crown biomass. **Forest Ecosystems**, v. 2, p. 1 – 11, 2015
- PÉLLICO NETTO, P. S.; BRENA, D. A. **Inventário Florestal**. Curitiba, 316p., 1997
- PRADO, A. C. P. **Avaliação da atividade antioxidante da casca e torta de Noz pecã [*Carya illinoensis* (Wangenh) c. Koch]**. 2008, p.131, Dissertação (Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008
- RASEIRA, A. A cultura da Nogueira pecã (*Carya illinoensis*). EMBRAPA, **Comunicado técnico n.63**, Pelotas – RS, 1990
- RIBEIRO, F. S. C.; SOUZA, V. A. B.; LOPES, A. C. A. Physical characteristics and chemical-nutritional composition of the castanheira-do-gurguéia fruit (*Dipteryx lacunifera* Ducke). **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 301-311, 2012
- RODRIGUES, S. L.; BREITENBACH, R.; NEUMANN, P. S. Diferenciação do espaço agrário do município de Cachoeira do Sul – RS. **XLV Congresso do Saber**, UEL, 2007
- RYALL, K. L.; FIDGEN, J.G.; TURGEON, J. J. Detection of emerald ash borer in urban environments using branch sampling. Forestry Research Applications, **Nota técnica 111**, Canadian Forest Service, 2011
- SALVADOR, A. A. **Atividade antioxidante e perfil de ácidos graxos de extratos da torta de noz pecã (*Carya illinoensis*) obtidos por extração supercrítica**. 2014, p.139, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina
- SCHILLING, A. C.; BATISTA, J. L. F. Curva de acumulação de espécies e suficiência amostral em florestas tropicais. **Revista Brasil. Bot.**, V.31, n.1, p.179 - 187, 2008
- SILVA, F. A. S. **Sistema de Assistência Estatística - ASSISTAT versão 7.7**. Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 16 Brasil. Acesso em 08 de fev. de 2015. Disponível em: <http://www.assistat.com/>

SIMAS, R. C. **Caracterização de óleos vegetais e petróleo por espectrometria de massas em condições ambiente e com alta exatidão e resolução.** 2010, p.179, tese (Doutorado em Ciências) Universidade Estadual de Campinas

SWINK, J. W. **Pecan as a “young” ingredient.** Food Tech Europe, v.3, n.2, p.75 – 76, 1996

TEMESGEN, H.; MONLEON, V.; WEISKITTEL, A.; DUNCAN, W. Sampling Strategies for Efficient Estimation of Tree Foliage Biomass. **Forest Science**, v. 57, p.153 – 163, 2011

TRIBONI, H. de R.; BARBOSA, J. C. Estimativa do número de frutos por amostragem de parte da copa em Laranjeiras. **Rev. Bras. Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 454-458, 2004

VALENTINE, H. T.; TRITTON, L. M.; FURNIVAL, G. M. Subsampling trees for biomass, volume or mineral content. **Forest Science**, v.30, p. 673 – 681, 1984

VENKATACHALAM, M. **Chemical composition of select pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] varieties and antigenic stability of pecan proteins.** 2004, p. 106, Dissertação (College of Human Sciences), Florida State University

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

WELLS, L.; CONNER, P. Pecan Varieties for Georgia Orchards. **Cooperative Extension Service**, University for Georgia, Circular 898, Georgia, 2009

WELLS, L. **Establishing a Pecan Orchard.** The University of Georgia. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10724/12293>>. Acesso em: 06 mai. 2015

WILLIAM, R. A. Use of Randomized branch and importance sampling to estimate loblolly pine biomass. **Southern Journal of Applied Forestry**, v. 13, p. 181 – 184, 1989

WORLEY, R. E. Pecan physiology and composition. In C. R. Santerre, **Pecan technology.** New York: Chapman &Hall, p.39 – 45, 1994