



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

**IANÊ VALENTE PIRES**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS  
NATURAIS PROFUNDOS (NADES) PARA A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS  
BIOATIVOS DA PITAIA (*Hylotreceus costaricensis*)**

BELÉM – PA

2020

IANÊ VALENTE PIRES

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS  
NATURAIS (NADES) PARA A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA  
PITAIA (*Hyloreceus Costaricensis*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários à obtenção de título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Luiza Helena Meller da Silva.

Co-Orientador:

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

BELÉM - PA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P667d Pires, Ianê Valente.  
Desenvolvimento e aplicação de solventes eutéticos naturais  
profundos (nades) para a extração de compostos bioativos da pitaita  
(*Hylotreceus costaricensis*) / Ianê Valente Pires. — 2020.  
85 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dra. Luiza Helena Meller da Silva  
Coorientador(a): Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos, Belém, 2020.

1. NADES. 2. química verde. 3. extração. I. Título.

CDD 660.284248

---

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS  
NATURAIS (NADES) PARA A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA  
PITAIA (*Hyloreceus costaricensis*)**

**IANÊ VALENTE PIRES**

Data: \_\_\_/\_\_\_/ 2020

CONCEITO: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Luiza Helena Meller da Silva  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Orientadora)

---

Prof<sup>º</sup>. Dr Antonio Manoel da Cruz Rodrigues  
(PPGCTA/TEC/UFPA – Co-Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Geormenny Rocha dos Santos  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro interno)

---

(Prof<sup>º</sup>. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana  
(PGEQ/UFC – Membro externo)

---

Prof<sup>º</sup>. Dr. Alvaro Silva Lima  
(PEP/UNIT – Suplente)

---

Prof<sup>º</sup>. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Suplente)

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Andréa Valente, por todo o apoio e conselhos na minha vida pessoal e acadêmica. E a todos da minha família, irmãos, avós, tios e primos que sempre me incentivaram e torcem por mim.

Agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Helena Meller da Silva, pela confiança e pela sua dedicação a esse trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Rodrigues pela sua co-orientação, por suas sugestões e contribuições nas atividades práticas e teóricas.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Sanclayton Moreira, que abriu as portas do seu laboratório de espectroscopia para contribuir para esse trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Nelson Rosa, por ser sempre muito prestativo quando solicitei auxílio para as análises *FTIR*.

Aos membros da banca Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Geormenny, Prof<sup>o</sup>. Dr. Hosiberto, Prof<sup>o</sup>. Dr. Alvaro e Prof<sup>o</sup>. Dr. Raul, por aceitarem avaliar este trabalho e por suas contribuições.

Agradeço as “responsáveis” Wanessa, Jézica, Samiria e todos os outros membros do laboratório LAMEFI, que de várias formas contribuíram para esse trabalho. Em especial à Dayala, que sempre foi extremamente prestativa para tirar qualquer dúvida ou me ajudar e à Yasmin Nóvoa, minha dupla, que junto comigo “desbravou o mundo dos *NADES*”.

Ao meu namorado Breno que, há mais de 5 anos, sempre me apoia e me incentiva.

À minha amiga Yasmin Marigliani que, desde o TCC, me ajuda com o *abstract*.

Agradeço ao CNPq, pela concessão de bolsa.

A todos que direta ou indiretamente fizeram a sua contribuição.

## RESUMO

Pires, Ianê Valente, **Desenvolvimento e aplicação de solventes eutéticos naturais (NADES) para a extração de compostos bioativos da pitaia (*hyloreceus costaricensis*)**, 2020, 71f, Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Pará, Belém.

Os *NADES* (solventes eutéticos naturais profundos) têm ganhado destaque no ramo da química verde como alternativa aos solventes tradicionais. Eles consistem na mistura de dois ou mais componentes com propriedades específicas que formam um líquido à temperatura ambiente e apresentam como principais vantagens a alta biodegradabilidade, o baixo custo e a atoxicidade. Neste trabalho foram utilizados o ácido láctico, a glicina, o acetato de amônio, o acetato de sódio e o cloreto de colina para a obtenção dos *NADES*, que foram preparados com e sem adição de água. Os *NADES* elaborados com água apresentaram viscosidades e densidades menores, mas não houve diferença nos modos vibracionais nos espectros *FTIR* e Raman quando comparados àqueles sem adição de água. A confirmação da formação dos *NADES* foi avaliada através dos espectros de *FTIR* e Raman, nos quais as interações entre os componentes e a formação de ligações de hidrogênio foram observadas. Devido a notoriedade no mercado e na área científica, a pitaia (*Hyloreceus Costaricensis*) foi utilizada para o estudo de extração com os *NADES*. Os melhores resultados para a extração dos compostos bioativos (193,18 e 186,08 mg 100g<sup>-1</sup> b.s) foram encontrados, respectivamente, com os *NADES* formados por ácido láctico:glicina e ácido láctico:acetato de amônio, ambos com adição de água.

**Palavras-chaves:** *NADES*, química verde, extração.

## ABSTRACT

NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) have been highlighted as an alternative to traditional solvents in the fields of green chemistry. They consist of a mixture of two or more components with specific properties that form a liquid at room temperature, and their main advantages are high biodegradability, low cost and non-toxic factors. In this research, lactic acid, glycine, ammonium acetate, sodium acetate, and choline chloride were studied to obtain NADES, which were prepared with and without the addition of water. The NADES synthesized in aqueous medium, showed lower viscosities and densities, but there was no difference in the vibrating modes in the FTIR and Raman spectra when compared to those prepared without water addition. NADES synthesis has been confirmed by two different techniques, FTIR and Raman spectra, by targeting hydrogen bonds formation. Because of its notoriety in the market and in the scientific field, the pitaya (*Hylocereus Costaricensis*) was used for the extraction study with NADES. The best results for bioactive compounds extraction (193.18 and 186.08 mg 100g<sup>-1</sup> b.s) were found, respectively, in NADES formed by lactic acid with glycine and lactic acid with ammonium acetate, both with water addition.

**Keywords: NADES, green chemistry, extraction.**

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Frutos de pitáia. A - *Hyloreceus undatus*; B - *Hylocereus Costaricensis*. C - *Hyloreceus costaricensis*. Fonte: A e B IBRAHIM et al., (2018); C - Autoria própria..16
- Figura 2.** A - Estrutura geral da betalaína; B - Betacianina; C – Betaxantina.....22
- Figura 3.** Número de publicações sobre extração com *NADES* de 2011 a 2020 e origem geográfica por continente. Fonte: www.scopus.com, \*data da pesquisa 13/02/2020).....29
- Figura 4.** Curvas de fluxo para os *NADES* ajustadas ao modelo de Newton a 40 °C. Símbolos sólidos *NADES* sem adição de água (■ácido láctico:glicina; ●ácido láctico:acetato de amônio; ▲ácido láctico:acetato de sódio; ◆ácido láctico:cloreto de colina); Símbolos vazados *NADES* com adição de água (□ ácido láctico:glicina; ○ácido láctico:acetato de amônio; Δ ácido láctico:acetato de sódio; ◇ ácido láctico:cloreto de colina); Comparativo do comportamento do *NADES* com e sem a adição de água (ácido láctico:glicina ■; □).....46
- Figura 5.** Perfil de viscosidade dos *NADES*. Símbolos sólidos *NADES* sem adição de água (■ácido láctico:glicina; ●ácido láctico:acetato de amônio; ▲ácido láctico:acetato de sódio; ◆ácido láctico:cloreto de colina); Símbolos vazados *NADES* com adição de água (□ ácido láctico:glicina; ○ácido láctico:acetato de amônio; Δ ácido láctico:acetato de sódio; ◇ ácido láctico:cloreto de colina); Comparativo do comportamento do *NADES* com e sem a adição de água (ácido láctico:glicina ■; □) .....47
- Figura 6.** Espectros (*FTIR*) dos componentes puros - ácido láctico, ---- glicina, - *NADES* sem água; - ácido láctico, --- glicina, - *NADES* com água; comparativo do comportamento de - *NADES* sem água e - *NADES* com água.....51
- Figura 7.** Espectros Raman dos componentes puros - ácido láctico, ---- glicina, - *NADES* sem água; - ácido láctico, --- glicina, - *NADES* com água; - *NADES* sem água, - *NADES* com água.....55



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Patentes encontradas na plataforma “ <a href="https://patents.google.com/">https://patents.google.com/</a> ” com a palavra chave “ <i>pitaya</i> ” (data da pesquisa: 31/10/2019).....	17
<b>Tabela 2.</b> Resultado da pesquisa na plataforma <a href="http://www.scopus.com">www.scopus.com</a> no período de 2015 a 2020 com a utilização da palavra chave <i>NADES</i> .....	25
<b>Tabela 3.</b> Frequência dos espectros <i>FTIR</i> dos compostos puros.....	31
<b>Tabela 4.</b> Atribuição de espectros de Raman para compostos puros.....	34
<b>Tabela 5.</b> Reagentes utilizados.....	37
<b>Tabela 6.</b> Proporção de reagentes utilizados para a elaboração dos <i>NADES</i> .....	39
<b>Tabela 7.</b> Viscosidade, densidade e parâmetros do modelo de Newtons dos <i>NADES</i> .....	49
<b>Tabela 8.</b> Caracterização da pitáia <i>in natura</i> e seca por liofilização.....	57
<b>Tabela 9.</b> Compostos fenólicos e potencial antioxidante da pitáia dos extratos.....	58

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	15
3.1 PITAIA .....	15
3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS .....	20
3.2.1 Betalaínas .....	21
3.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO .....	22
3.4 SOLVENTES VERDES .....	23
3.4.1 Solventes Eutéticos Naturais ( <i>NADES</i> ) .....	23
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA IDENTIFICAÇÃO DE <i>NADES</i> .....	30
3.5.1 Espectroscopia Transformada de Fourier Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	30
3.5.2 Espectroscopia Raman .....	33
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1 <i>NADES</i> .....	36
4.1.1 Reagentes .....	36
4.2 ELABORAÇÃO DOS <i>NADES</i> .....	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>NADES</i> .....	40
4.3.1 Comportamento Reológico .....	40
4.3.2 Densidade.....	40
4.3.3 Transformada de Fourier Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	40
4.3.4 Espectroscopia Raman .....	41
4.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO .....	41
4.4.1 Matéria-prima .....	41
4.4.1.1 Preparo da matéria-prima.....	41
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA DE PITAIA.....	41
4.5.1 Teor de Umidade .....	42
4.5.2 Atividade de Água ( <i>AW</i> ).....	42
4.5.3 Análise de Cor .....	42
4.6 COMPOSTOS BIOATIVOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE .....	42
4.6.1 Compostos Fenólicos .....	42
4.6.2 Flavonoides Totais .....	42
4.6.3 Ensaio DPPH: .....	43

4.7 PREPARO DA AMOSTRA .....	43
4.8 PROCESSO DE EXTRAÇÃO .....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>NADES</i> .....	45
5.1.1 Comportamento Reológico e Densidade .....	45
5.1.2 Transformada de Fourier Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	50
5.1.3 Espectroscopia Raman .....	53
5.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO .....	56
5.2.1 Caracterização da Polpa de Pitaia .....	56
5.2.2 Extração .....	58
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os solventes orgânicos convencionais são amplamente utilizados para a extração de componentes bioativos nas indústrias farmacêutica, alimentar e cosmética. No entanto, a maioria deles são caracterizados por apresentarem propriedades prejudiciais tanto à saúde quanto ao meio ambiente, em contraste aos princípios da química verde, que visam à utilização de substâncias inofensivas ao homem e ao ambiente (CICCI et al., 2017).

O desenvolvimento de solventes “verdes” com baixa toxicidade e custo é uma questão importante para a indústria bioquímica. Desta forma, solventes eutéticos naturais “natural deep eutectic solvents” (*NADES*) têm recebido atenção e podem ser considerados solventes do futuro devido às suas características como sua sustentabilidade, biodegradabilidade, baixa volatilidade em temperatura ambiente, alta capacidade de solubilização e seletividade, tornando-os especialmente úteis para o preparo de produtos nutracêuticos e extratos alimentares (DAI et al., 2013a; FAGGIAN et al., 2016).

Os *NADES* foram introduzidos como um termo geral para cobrir uma ampla gama de composições de metabólitos primários que, em diferentes combinações, formam líquidos à temperatura ambiente. O preparo destes solventes consiste na mistura de dois ou mais produtos naturais comuns em uma relação molar específica formando um líquido devido às interações que reduzem seus pontos de fusão individuais (GONZÁLEZ et al., 2017).

A pitaita é uma planta rústica conhecida como “fruta do dragão” pertencente à família *Cactaceae*, originária das regiões tropicais do México e das Américas Central e do Sul (FREITAS; MITCHAM, 2013), e distribuída principalmente nas regiões tropicais e subtropicais (XU et al., 2016). Há alguns estudos a respeito da extração de compostos bioativos da pitaita com a utilização de solventes convencionais podem ser encontrados na literatura, principalmente com a utilização do metanol (GARCÍA-CRUZ et al., 2012; LI et al., 2017) e do etanol (WYBRANIEC; MIZRAHI, 2002; NURLIYANA et al., 2010; TSAI et al., 2019). Portanto, o emprego dos *NADES* pode ser uma alternativa promissora e segura para a extração desses compostos, em que os extratos obtidos podem ser usados diretamente na elaboração de produtos ou consumidos sem a necessidade de eliminação do solvente.

A pitaita é fonte de compostos funcionais e apresenta tanto boa aceitação nos mercados consumidores de frutos exóticos quanto alto valor nutricional, sendo a

variedade de cor vermelha a mais apreciada e estudada devido às suas propriedades sensoriais (SOUSA, 2015).

As substâncias antioxidantes presentes na pitaia, como o ácido ascórbico, os carotenoides e os polifenóis, têm despertado o interesse de pesquisadores que relacionam estes compostos à prevenção de várias doenças degenerativas provocadas pelo estresse oxidativo (MAHATTANATAWEE, 2006; CHOO; YONG, 2011).

Este trabalho teve como objetivos elaborar e caracterizar diferentes *NADES* para posterior utilização como solvente no estudo da extração dos compostos bioativos da pitaia (*Hylotreceus Costaricensis*).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Preparar e caracterizar *NADES*, para utilização no processo de extração dos compostos bioativos da pitiaia (*Hyloreceus Costaricensis*).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar diferentes solventes eutéticos naturais (*NADES*).
- Caracterizar os solventes eutéticos naturais.
- Caracterizar a pitiaia (*Hyloreceus Costaricensis*) em relação aos compostos bioativos.
- Estudar o processo de extração dos compostos bioativos da pitiaia (*Hyloreceus Costaricensis*) utilizando os solventes eutéticos naturais elaborados.
- Caracterizar os extratos de pitiaia (*Hyloreceus Costaricensis*) quanto ao teor de compostos bioativos e atividade antioxidante.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

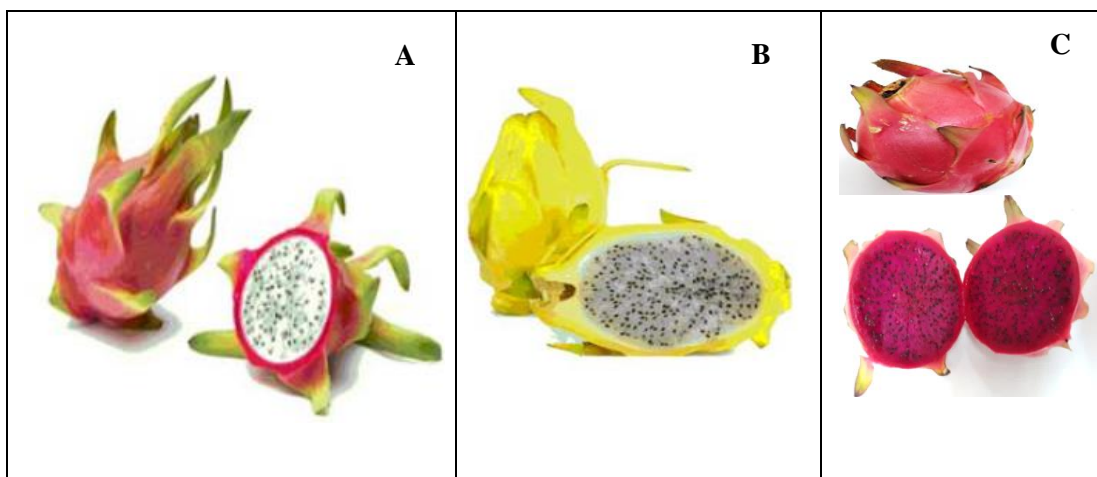
#### 3.1 PITAIA

A pitiaia (*Hylocereus Costaricensis*) pertence às espécies de cactos e é originária da América Latina, podendo ser encontrada em florestas tropicais da Costa Rica, Venezuela, Panamá, Uruguai, Brasil, Colômbia e México (MIZRAHI et al., 1997) e em regiões de clima tropical e subtropical como a Tailândia, Filipinas, Vietnã, Malásia e sul da China (MATAN et al., 2015).

No Brasil, o cultivo da pitiaia foi iniciado no estado de São Paulo e, devido ao crescente interesse comercial do mercado por frutas exóticas, espalhou-se por outros estados (BASTOS et al., 2006; MOREIRA et al., 2011). É considerada uma fruta não-climática, ou seja, não perde sua qualidade durante a pós-colheita (CHIEN et al., 2007; LI et al., 2017).

As características externas da pitiaia a diferenciam das demais espécies de cactáceas. O fruto é coberto por brácteas, também chamadas de “escamas” – de onde provem o nome de fruta dragão “*dragon fruit*” (Figura 1). É uma baga ovoide de tamanho médio, redonda ou alongada, com formato globuloso e subglobuloso. Ela é constituída pelo epicarpo (casca), que distingue as espécies pôr meio da sua coloração e ausência ou presença de espinhos, e pelo mesocarpo (polpa), parte comestível que possui textura mucilagínosa com inúmeras sementes comestíveis. Quando maduras, o peso médio da polpa representa de 60 a 80% do peso total do fruto (LI-CHEN et al., 2006; MELLO, 2014).

Os frutos de pitiaia podem variar de acordo com a espécie, a *Hylocereus undatus* apresenta casca vermelha e polpa esbranquiçada e a espécie *Hylocereus megalanthus* apresenta a polpa esbranquiçada e casca com coloração amarela (SOUSA, 2015). Já a espécie *Hylocereus costaricensis* possui casca e polpa de coloração vermelha e características sensoriais atraentes devido à presença de compostos como a betacianina, polifenóis, fibras e potássio (ONG et al., 2014, WU et al., 2006). Podem também, possuir vitaminas B1, B2, B3, betacaroteno, licopeno, vitamina E, ácido ascórbico, carboidratos e minerais como potássio e o magnésio (ABREU et al., 2012).



**Figura 1** – Frutos de pitaia. A - *Hyloreceus undatus*; B - *Hylocereus megalanthus*. C - *Hyloreceus costaricensis*. Fonte: A e B IBRAHIM et al., (2018); C - Autoria própria.

A pitaia possui uma ampla área de aplicação, com destaque para o setor de alimentos (LUDERS; MCMAHON, 2006) seja na forma de fruta fresca, suco, compotas, xaropes, fermentados, doces ou geleias (HOA et al., 2006; KLEINHEINZ et al., 2009; RAZAK, 2009). O pó de pitaia integral apresenta potencial para ser utilizado como corante natural e/ou suplemento alimentar (TZE et al., 2012).

As cascas da pitaia podem ser fonte de novas pectinases para uso em implementações industriais e biotecnológicas, devido à sua ampla especificidade ao substrato e à alta estabilidade que possibilitam aplicação nas indústrias de bebidas, frutas, têxteis, fabricação de papel e celulose e fermentação de chá e café (ZOHDI; AMID, 2013).

As betalaínas, pigmentos da pitaia, são utilizadas como corantes naturais em diferentes áreas da fabricação de alimentos (CHOO; YONG, 2011), devido à sua alta pigmentação, que têm atraído o interesse tecnológico já que pode ser utilizada em uma ampla faixa de pH (3 a 7) (STINTZING et al., 2001; STINTZING et al., 2003; STINTZING; CARLE, 2004).

Em nossa revisão bibliográfica identificou-se um grande número de patentes de produtos oriundos da pitaia. Utilizando o site “<https://patents.google.com/>” e a palavra chave “*pitaya*” como fonte de pesquisa, no dia 31/10/2019 foram encontrados 8.943 resultados, das quais selecionamos, vinte e cinco relacionados à indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética (Tabela 1).



**Tabela 1** – Patentes encontradas na plataforma “<https://patents.google.com/>” com a palavra chave “*pitaya*” (data da pesquisa: 31/10/2019).

Título	Autor e ano de publicação	País de Origem
Relacionadas a área de alimentos		
Sorvete de polpa de pitaiia	XIANCUN, 2012	China
Bebida funcional de pitaiia	XIA, 2013	China
Vinho de arroz e pitaiia e seu método de preparação	JUNTAO et al., 2013	China
Doce mole de pitaiia	YUANYUAN, 2014	China
Bolo de pitaiia e seu método de fabricação	XIANLONG, 2014	China
Panqueca de pitaiia e seu método de fabricação	ZHENQING et al., 2016	China
Método para extração de pigmento vermelho natural de pitaiia e sua aplicação	WUZHEN et al., 2016	China
Geleia de sementes de pitaiia/manjeriçãõ e método de preparação	QINLU et al., 2017	China
Método de preparação de licor destilado de pitaiia	DARONG; HUA, 2017	China
Mingau de pitaiia nutritivo e método de preparação	JINGAI, 2017	China

Um tipo de método de preparação de vinho de pitaia vermelha	XIANBIN et al., 2018	China
Geleia de pitaia	ZEJUN, 2018	China
Um tipo de método de preparação de três vinagres de frutas de casca de pitaia branca	JUNHONG et al., 2018	China
Um tipo de vinho tinto extra-seco de pitaia vermelha e seu método de fabricação de cerveja	YU et al., 2018	China
Sorvete de pitaia, limão e morango com mel e método de produção	İBRAHIM, 2019	Turquia
Um tipo de método de produção de pão de ló de pó de casca de pitaia no vapor	HANG, 2019	China
Processo de extração e purificação de pigmentos de pericarpo de pitaia	JUNLIANG et al., 2017	China
Método de preparação de pó liofilizado de pitaia de alta qualidade	BINGJUN; FANGFANG, 2017	China
<hr/> Patentes relacionadas a área de fármacos <hr/>		
Composição anticâncer contendo extrato de <i>Hylocereus undatus</i>	KIM et al., 2012	Coreia
Método de preparação de chá de flores de pitaia	SHAOLONG, 2013	China
Xarope de pitaia e longan	KUO, 2014	China

Comprimidos de pitaia	PEIQUN et al., 2016	China
-----------------------	---------------------	-------

---

Patentes relacionadas a área de cosméticos

---

Máscara de casca de pitaia	HAIYAN, 2016	China
----------------------------	--------------	-------

Sabonete artesanal de pitaia	WEN, 2016	China
------------------------------	-----------	-------

Uso do extrato de <i>Hylocereus undatus</i> como corante fluorescente para a pele	VON et al., 2018	Japão
---	------------------	-------

---

### 3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos desempenham um papel importante como agentes terapêuticos, independentemente de sua origem. A associação entre alta ingestão de frutas e a diminuição de risco de desenvolver doenças crônicas é ratificada por informações epidemiológicas em todo o mundo. Frutas são fontes de nutrientes e energia, e possuem inúmeras classes de compostos biologicamente ativos como, vitaminas, minerais e fibras, já as cascas e folhas possuem propriedades medicinais (KARASAWA; MOHAN, 2018).

Por serem ricas em compostos antioxidantes, as frutas têm chamado a atenção de pesquisas voltadas à obtenção de alimentos funcionais que estão relacionados à manutenção da saúde, proteção contra o câncer e doenças cardíacas coronárias (IBRAHIM et al., 2018).

O estresse oxidativo afeta o estado redox normal no corpo humano e, assim, desencadeia diversas doenças crônicas, incluindo as cardiovasculares (WANG et al., 2011). Vários estudos em alimentos e plantas têm sido realizados com o objetivo de entender o papel dos antioxidantes naturais na promoção da saúde, entre os quais, o estudo do uso de extratos de alcachofra contra o carcinoma e a melhoria da bioacessibilidade de compostos bioativos de frutos da Amazônia (CARVALHO et al., 2020; HASSABOU; FARAG, 2020).

De acordo com a fonte, existem duas categorias básicas de antioxidantes, os naturais e os sintéticos. Os antioxidantes naturais podem ser vitaminas, carotenoides e polifenóis, provenientes principalmente de vegetais, como frutas e hortaliças. Já os antioxidantes sintéticos, provenientes de sínteses químicas, são os mais utilizados pela indústria de alimentos como o galato de propil (PG), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) e o terc-buti-hidroquinona (TBHQ) (LIANG et al., 2019).

Quando adicionados aos alimentos, os antioxidantes têm a função de retardar o início do processo de rancidez, inibindo a formação de produtos da oxidação, aumentando a vida de prateleira do produto e mantendo sua qualidade. Devido ao potencial risco para a saúde humana, como danos hepáticos e carcinogenicidade, a maior parte dos antioxidantes sintéticos tem seu uso restrito e controlado (SHAHID; AMBIGAIPALAN, 2015; LIANG et al., 2019).

A busca por antioxidantes naturais obtidos a partir de matrizes alimentares vegetais tem sido alvo de várias pesquisas, através da extração de seus compostos bioativos com alta capacidade antioxidante (AHMED et al., 2020; BARBI et al., 2020; LI et al., 2020; TINELLO; LANTE, 2020).

No entanto, para manutenção da viabilidade de aplicação, os antioxidantes naturais para uso alimentar devem ter as mesmas características apresentadas pelos sintéticos: ser atóxico, eficaz em baixas concentrações, estáveis, capazes de permanecer no produto após o processamento, não ter odor, gosto ou cor próprios, boa solubilidade no produto além de baixo custo (KIOKIAS et al., 2008).

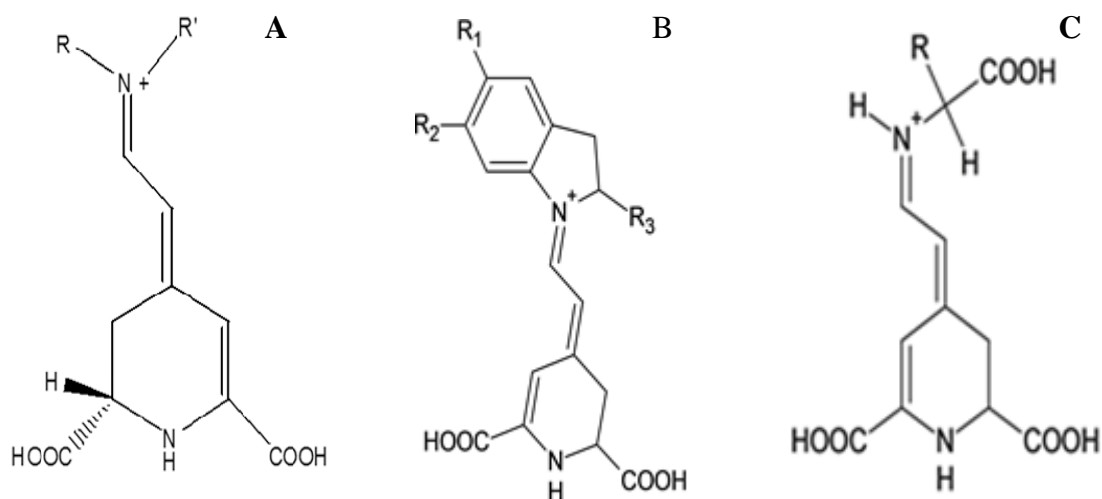
### 3.2.1 Betalaínas

Várias atividades biológicas promotoras de saúde como ação analgésica, antioxidante, anti-inflamatória, hipoglicêmica, antiproliferativa, cardioativa, radioprotetora, neuroprotetora, diurética e hipolipidêmica têm sido atribuídas aos alimentos ricos em betanina e betalaína (ESATBEYOGLU et al., 2014; KHAN, 2016; LUGO-RADILLO et al., 2012).

Betalaínas são encontrados em várias fontes no reino vegetal, porém com limitada ocorrência em alimentos. Por muito tempo a única fonte de betalaina conhecida em alimentos era a beterraba. No entanto, nas últimas décadas, novas matrizes alimentares foram identificadas como a pera espinhosa (cacto) (MOßHAMMER, et al., 2006; STINTZING, et al., 2003) e a pituaia (fruta do dragão) vermelha (HERBACH, et al., 2007; STINTZING, et al., 2002).

As betalaínas são uma classe de pigmentos hidrofílicos contendo nitrogênio, formada por conjugados de imônio de ácido betalâmico com compostos de ciclo-Dopa (ciclo-3,4-di-hidroxifenilalanina) e amino (aminoácidos, aminas ou derivados), respectivamente. Classificadas em betaxantinas (pigmentos amarelo-laranja) e betacianinas (pigmentos vermelho-violeta), as betalaínas são capazes de absorver radiação na faixa visível entre 476 e 600 nm, devido à presença da ligação dupla conjugada da porção ácido betalâmico (AL-ALWANI et al., 2015; RODRIGUEZ-AMAYA, 2019).

Diferente das antocianinas que possuem grupos funcionais hidroxila, as betalaínas possuem grupos funcionais carboxílicos (AL-ALWANI et al., 2015) (Figura 2).



**Figura 2** – A - Estrutura geral da betalaína; B - Betacianina; C - Betaxantina.

### 3.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

O processo de extração de compostos em matrizes alimentícias, normalmente, utiliza solventes com o intuito de promover a dissolução dos reagentes (CICCI et al., 2017). As técnicas convencionais de extração mais utilizadas para compostos bioativos são a extração com solvente a quente e refluxo, a maceração e a hidrodestilação, selecionadas de acordo com as características químicas da matéria prima estudada (SOQUETTA et al., 2018).

Uma vez que solventes de diferentes polaridades são necessários para identificação e isolamento, a eficiência dos métodos convencionais de extração depende da escolha do solvente e de suas propriedades termofísicas, tais como a polaridade. As polaridades dos compostos variam e é difícil desenvolver um método único para extração eficiente de todos os compostos. Um bom solvente deve ser caracterizado por sua baixa toxicidade, baixo ponto de ebulição, rápida transferência de massa, ação conservante e a incapacidade de dissociar o extrato complexo. O rendimento e a quantidade do extrato obtido também dependem de vários outros fatores, como o tipo de extrato, a temperatura e o tempo de extração (SILVA, 2016).

Vários estudos utilizando solventes convencionais na extração de composto bioativos de vegetais são encontrados na literatura (FAN et al., 2018, SCHIASSI et al., 2018; DOMÍNGUEZ et al., 2020; SHAHINUZZAMAN et al., 2020; WU et al., 2020).

A grande quantidade de água presente em algumas matrizes vegetais, pode ser um problema para a extração por seus compostos bioativos se encontrarem diluídos, necessitando de uma maior quantidade de amostra, por isso, a liofilização, também

chamada de criodesidratação, é um tipo particular de desidratação por sublimação amplamente utilizada como pré-processamento de matérias primas que passarão pelo processo de extração com o intuito de facilitar a difusividade do solvente (VIEIRA, et al., 2012).

O produto a ser liofilizado deve estar congelado para que seja submetido à temperatura e à pressão de vapor d'água inferiores às do ponto triplo da água (0,0099 °C e 610,5 Pa), que fará com que ocorra a perda de água através do calor latente de sublimação. A retirada da água tem como objetivo permitir a utilização de solventes, principalmente orgânicos, assim como manter as características nutricionais da matéria-prima (ORDOÑEZ, 2005) já que essa tecnologia foi desenvolvida para minimizar as perdas de compostos responsáveis pelos aromas nos alimentos, que são suscetíveis a temperaturas elevadas, como aquelas da secagem convencional (IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 1999).

### 3.4 SOLVENTES VERDES

Atualmente, a tecnologia verde é uma das principais questões estudadas no campo da química, pois visa minimizar o impacto ambiental, reduzir custos, melhorar a segurança e diminuir os riscos para saúde humana. Neste sentido, o desenvolvimento de solventes verdes como *NADES* e líquidos iônicos tem despertado o interesse de vários pesquisadores (CARNEIRO et al., 2014; BROMBERGER et al., 2020; HAO et al., 2020; RACHMANIAH et al., 2020).

#### 3.4.1 Solventes Eutéticos Naturais (*NADES*)

Os solventes eutéticos naturais (*NADES*) são compostos neutros, ácidos ou básicos que formam líquidos de alta viscosidade quando misturados em certa razão molar. O primeiro relato na literatura sobre *NADES* foi em 2011, quando ficou evidenciado as características físico-químicas distintas da água e lipídios (CHOI et al., 2011).

Os principais componentes formadores dos *NADES* são metabólitos “primários”, principalmente aminoácidos, ácidos orgânicos e açúcares que apresentam algumas limitações de uso individual na indústria química devido ao seu estado físico (sólido) à temperatura ambiente. Entretanto, quando misturados em proporções adequadas, esses metabólitos primários se tornam líquidos (DAI et al., 2013b). Com base nessa descoberta, estabeleceu-se a hipótese da elaboração de *NADES* a partir da combinação desses metabólitos.

Os metabólitos mais utilizados em estudos de elaboração de *NADES* são: aminoácidos (prolina, serina e alanina), sais orgânicos (cloreto de colina e betaína), ácidos orgânicos (ácido lático, ácido cítrico e ácido málico) e açúcares (glicose, frutose, manose e sacarose) (LIU et al., 2016).

Os *NADES* são obtidos pela complexação de um aceitador de hidrogênio e um doador de ligação de hidrogênio, resultando em uma mistura eutética profunda, e apresentam como características estabilidade térmica e química, baixa volatilidade em temperatura ambiente, não inflamável, atóxicos e biodegradáveis (ESPINO, 2016). Além de alta polaridade e capacidade de solubilização de compostos lipofílicos (DAI et al., 2013b) e estabilidade de metabólitos bioativos (DAI et al., 2014).

Entretanto, um dos entraves importantes para aplicação de *NADES* em processos industriais é a sua viscosidade. A presença de uma extensa rede de ligação de hidrogênio entre os compostos restringe a mobilidade das espécies livres promovendo o aumento da viscosidade dos *NADES* além das interações, das forças de van der Waals e eletrostática. Com o intuito de minimizar esse efeito e diminuir a viscosidade é comum a adição de água aos *NADES* durante o preparo, com a função de diluente, além de contribuir para aumentar a seletividade e a polaridade do solvente (ZAINAL-ABIDIN et al., 2017; FERNÁNDEZ et al., 2018).

Estudos que utilizaram *NADES* para a extração de compostos bioativos de diferentes matrizes vegetais apresentaram resultados semelhantes aos encontrados na extração com solventes orgânicos convencionais com a vantagem de fornecer maior estabilidade aos compostos extraídos e viabilidade de aplicação direta dos extratos na elaboração de alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (DAI et al., 2015, WEI et al., 2015a, ZHRINA et al., 2018).

A Tabela 2 apresenta pesquisas com a utilização de *NADES* em processos de extração no período de 2015 ao início de 2020 disponíveis no site: [www.scopus.com](http://www.scopus.com) realizada em 21/02/2020 (palavras chave: “*Natural Deep Eutectic Solvents*”, “*extraction*”).



**Tabela 2** – Resultado da pesquisa na plataforma www.scopus.com no período de 2015 a 2020 com a utilização da palavra chave *NADES*.

<i>NADES</i>	Amostra	Objetivo da extração	Referência
Cloreto de colina; etilenoglicol; 1,4-butanodiol; glicerol; Glicose; sacarose; sorbitol; maltose; ácido cítrico; ácido málico; ácido láctico	<i>Radix Scutellariae</i>	Extração e separação rápida e verde dos principais flavonóides bioativos	WEI et al., 2015b
Cloreto de colina; glicose; frutose; xilose; glicerol; ácido málico	Casca de uva	Extração de compostos bioativos (fenólicos e antocianinas) e atividade antioxidante	RADOŠEVIĆ et al., 2016
Cloreto de colina; ácido cítrico; ácido málico; ácido oxálico; glicose; frutose; xilose; glicerol	Borras de vinho	Extração de antocianinas	BOSILJKOV et al., 2017
Cloreto de colina; sacarose; D (+) -glicose; D (+) - xilose; ácido L (+) - tartárico; ácido cítrico; uréia; glicerina	Produtos de soja	Extração de isoflavonas de produtos de soja	BAJKACZ; ADAMEK, 2017
Cloreto de colina; 1,4-butanodiol; 1,2-porpanodiol; glicose; glicerol;	Pólen <i>Typhae</i>	Extração verde e eficiente de quatro flavonóides bioativos	MENG et al., 2018

L-prolina; etilenoglicol; ácido láctico

Cloreto de colina; ácido láctico; ácido tartárico; 1,2-propanodiol; 1,3-butanodiol; etilenoglicol; sacarose; frutose; glicose; maltose; ureia; xilitol;

*Lippia citriodora*

Extração aprimorada e verde de compostos bioativos

IVANOVIĆ et al., 2018

Cloreto de colina; ácido cítrico; ácido málico; ácido láctico; etilenoglicol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 1,6- hexanodiol; 1,2-propanodiol; glicerol; glicose; frutose e sacarose  
hexanodiol, 1,2-propanodiol, glicerol; glicose, frutose e sacarose

Folhas de espinheiro marítimo

Extração e enriquecimento dos principais flavonóides bioativos

CUI et al., 2018

Cloreto de colina; cloreto de zinco; brometo de zinco; ácido láctico; ácido DL- málico; ácido

*Flos Trollii*

Extração de flavonóides bioativos C-glicosídeos

DUAN et al., 2019

glutárico; etilenoglicol; ácido propanodióico; D - sorbitol; ácido cítrico; ácido L - tartárico; ureia

Cloreto de colina; ácido cítrico

Bagaço de uva e oliva

Extratos polifenólicos verdes para uso de subprodutos alimentares

PANIC' et al., 2019

Glicose; frutose; ácido cítrico; ureia; ácido málico; ácido tartárico; ácido oxálico; ácido glutâmico; ácido láctico; cloreto de colina; b- alanina

Purê de banana

Extração de açúcares solúveis

GÓMEZ et al., 2019

Ácido L-láctico; betaína; cloreto de colina; ácido málico; glicose; glicerina

Algas marrons

Extração de florotaninos

OBLUCHINSKAYA et al., 2019

Ácido cítrico;  $\beta$  - alanina; glicose;  
xilitol; prolina

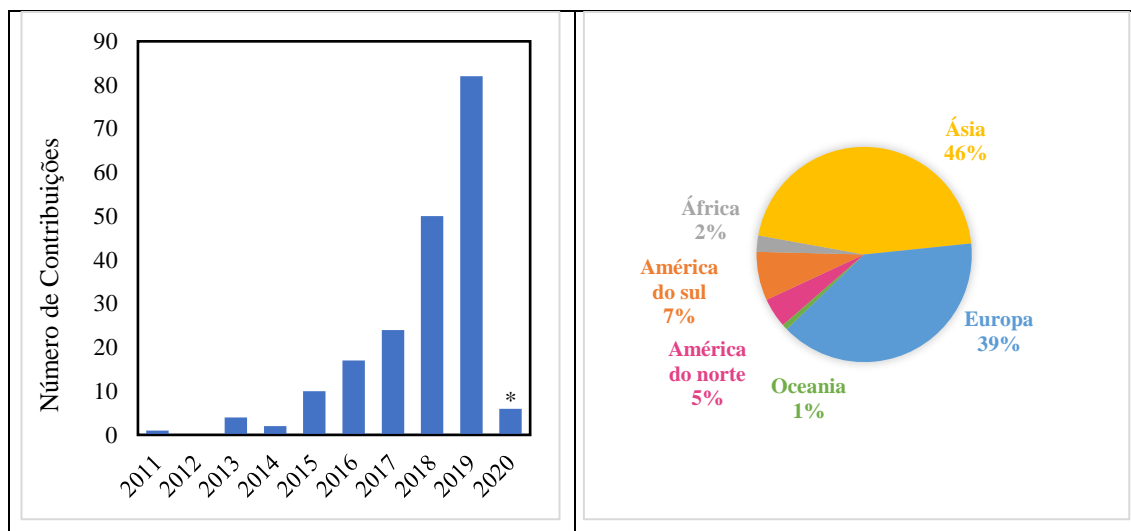
*Scutellaria baicalensis*

Extração de flavonóides

OOMEN et al., 2020

---

Pode-se observar o grande potencial de aplicação dos *NADES* para utilização em processos de extração, além da versatilidade e amplo espectro de utilização para extração de diferentes classes de compostos bioativos. Desde o primeiro relato de utilização de *NADES* em 2011 até os dias atuais, pesquisadores de diferentes países e regiões do mundo (Figura 3) tem estudado sua aplicação em processos de extração de biocompostos em diferentes matrizes alimentícias.



**Figura 3** – Número de publicações sobre extração com *NADES* de 2011 a 2020 e origem geográfica por continente. Fonte: [www.scopus.com](http://www.scopus.com), \*data da pesquisa 13/02/2020).

Observa-se que a maior parte desta produção, cerca de 85%, está concentrada entre a Ásia (46%) e a Europa (39%). Considerando o número expressivo de matérias primas ricas em compostos bioativos, encontrados no Brasil, fica evidente o potencial de pesquisa a ser explorado utilizando *NADES* em processos de extração.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA IDENTIFICAÇÃO DE NADES

Após a elaboração dos NADES, é necessária a utilização de técnicas de caracterização que possam confirmar que ocorreu a interação entre os componentes e a formação do solvente. Em geral, as técnicas vibracionais de espectroscopia (AHMADI et al., 2018), são as ferramentas utilizadas para fornecer dados relacionados às ligações de hidrogênio em soluções aquosas (BURIKOV et al., 2010). Dentre estas técnicas, destacam-se a Espectroscopia da Transformada de Fourier Infravermelho (*FTIR*) e a espectroscopia Raman.

#### 3.5.1 Espectroscopia Transformada de Fourier Infravermelho (*FTIR*)

Na técnica de *FTIR* (*Fourier transform infrared*) as moléculas das substâncias são identificadas por meio da vibração de seus átomos, geradas no momento que a radiação infravermelha atravessa a amostra, possibilitando caracterizá-las através da frequência dos espectros gerados pela dissipação de energia (STUART, 2005).

A frequência do espectro gerada na região do infravermelho para cada molécula é específica, ou seja, é a “impressão digital”, o que possibilita identificar as diversas moléculas presentes na amostra (análise qualitativa). E através da intensidade dos picos pode-se avaliar a concentração de cada molécula presente na amostra (análise quantitativa) (MORGANO et al., 2005).

A técnica de *FTIR* apresenta algumas vantagens em relação aos métodos químicos analíticos tradicionais já que utiliza pequenas quantidades de amostra, não necessita de preparo, gera resultados rápidos e precisos e por ser um método físico não danifica a amostra que pode ser utilizada para análises posteriores (BÜNING-PFAUE, 2003; SEVERCAN et al., 2011). Além disso, é uma técnica “*eco friendly*” já que não utiliza nenhum reagente químico e, portanto, não gera resíduos durante a análise. (COSTA FILHO; POPPI, 2002).

A Tabela 3 lista os principais espectros dos compostos precursores puros utilizados no preparo dos NADES neste trabalho.

**Tabela 3** – Frequência dos espectros *FTIR* dos compostos puros

Componente	Frequência de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Atribuição das vibrações	Referência
Ácido láctico	1720	C=O	Alongamento	GUPTA et al., (2018)
	1121	C-O	Alongamento	GUPTA et al., (2018)
	1454	CH <sub>3</sub>	Torção assimétrica	GUPTA et al., (2018)
Glicina	893	CCN	Estiramento simétrico	AHAMED et al., (2013)
	1333	CH <sub>2</sub>	Torção	AHAMED et al., (2013)
	2602	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Alongamento	AHAMED et al., (2013)
Acetato de Amônio	2794	CH	Alongamento	BAŞKAN et al., (2014)
	3010	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Alongamento	BAŞKAN et al., (2014)
	1012	C-O-C	Alongamento	PANZADE et al., (2017)
Acetato de Sódio	1413	C=O	Estiramento	AGASTI; KAUSHIK (2014)

	1560	C=O	Estiramento	AGASTI; KAUSHIK (2014)
	1485	CH <sub>2</sub>	Dobramento	DELGADO-MELLADO (2018)
Cloreto de Colina	3200	OH	Alongamento	DELGADO-MELLADO (2018)



### 3.5.2 Espectroscopia Raman

Outra técnica utilizada para caracterizar os *NADES* é a espectroscopia Raman, descoberta em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (SKOOG et al., 2009) que em 1930 conquistou o prêmio Nobel de física pelo achado (ONG et al., 2020).

A espectroscopia Raman, analisa o espalhamento inelástico (ou espalhamento Raman) de luz, gerado pela excitação de um determinado analito e mede os movimentos vibracionais moleculares gerados (MCNAY et al., 2011).

Existem dois tipos de dispersão Raman, a de *stokes* em que os fótons dispersos apresentam frequência mais baixa do que a luz incidente e a de *anti-stokes* em que as dispersões apresentam frequência mais alta que a luz incidente (CHILDS et al., 2000). Em função da densidade do estado fundamental ser maior que a dos estados excitados, a força da dispersão de *stokes* geralmente é mais forte que a da dispersão *anti-stokes* (XU et al., 2020).

A técnica Raman apresenta as mesmas vantagens da técnica *FTIR* e ainda pode ser aplicada tanto em escala laboratorial quanto de produção em massa (JORIO et al., 2011; WU et al., 2018; TAN et al., 2019). Pode ser utilizada para medições em amostras biológicas e ambientais com boa precisão já que possui baixa sensibilidade a presença de água nas amostras, diferente de outras técnicas espectroscópicas, o que amplia seu campo de aplicações (KUDELSKI, 2008; MCNAY et al., 2011).

A Tabela 4 apresenta as principais atribuições de espectros Raman, dos compostos precursores puros utilizados no preparo dos *NADES* neste trabalho.

**Tabela 4** – Atribuição de espectros de Raman para compostos puros.

Componente	Frequência em onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Atribuição das vibrações	Referência
Ácido lático	823	C-COOH	Alongamento	BOTTA et al., (2019)
	1454	CH <sub>3</sub>	Dobramento assimétrico	BOTTA et al., (2019)
	1720	C=O	Alongamento	BOTTA et al., (2019)
	2941	CH <sub>3</sub>	Alongamento simétrico	BOTTA et al., (2019)
Glicina	894	C-C	Alongamento	SJÖBERG et al., (2014)
	1321	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Torção	SJÖBERG et al., (2014)
	1037	CCN	Alongamento assimétrico	KHNYKINA et al., (2018)
	1409	COO-	Alongamento simétrico	KHNYKINA et al., (2018)
Acetato de Amônio	900	C-C	Alongamento	OLIVEIRA et al., (2016)
	2931	CH	Alongamento	RAJESWARI et al., (2013)

---

Acetato de Sódio	929	C-C	Alongamento	FROST; KLOPROGGE., (2000)
	2935	CH	Alongamento	FROST; KLOPROGGE., (2000)
Cloreto de Colina	719	CN	Alongamento simétrico	ARAUJO et al., (2017)
	2924	CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	Alongamento assimétrico e simétrico	ARAUJO et al., (2017)
	3025	CH <sub>3</sub>	Alongamento assimétrico	ARAUJO et al., (2017)

---

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal do Pará no Laboratório de Análise de Alimentos (LANAALI), localizado no prédio do Laboratório de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos (LCTEA).

### 4.1 *NADES*

#### 4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a preparação dos *NADES* estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5** – Reagentes utilizados e algumas características físico-químicas.

Reagente	Grau de Pureza* (%)	Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Número CAS	Aspecto Físico	Marca e Origem
Ácido Láctico P. A	85,00	90,08	50-21-5	Líquido viscoso incolor	Êxodo Científica, RJ, Brasil
Cloreto de colina P.A	99,00	139,62	67-48-1	Cristal incolor a branco	Êxodo Científica - RJ, Brasil
Ácido aminoacético P.A (glicina)	98,50	75,07	56-40-6	Cristal incolor a branco	Neon, SP, Brasil
Acetato de amônio P.A	97,00	77,08	631-61-8	Cristal incolor a branco	Neon - SP, Brasil
Acetato de sódio anidro P.A	99,00	82,03	6131-90-4	Pó fino branco	Neon - SP, Brasil

\*Dados dos fornecedores.

#### 4.2 ELABORAÇÃO DOS *NADES*

A elaboração dos *NADES* foi realizada de acordo com as metodologias de DAI et al., (2013b) e (2015); BAKIRTZI et al., (2016), utilizando o ácido lático como doador de ligações de hidrogênio e a glicina, o acetato de amônio, o acetato de sódio e o cloreto de colina, como receptores das ligações de hidrogênio. Os reagentes sólidos foram, previamente, secos em estufa a vácuo (MA 030/ 12, Marconi) durante 24 h à 70 °C para remoção da umidade, conforme recomendado por BOSILJKOV et al., (2017).

As razões molares pré-determinadas de cada componente para a elaboração dos *NADES* estão apresentadas na Tabela 6. Após a pesagem dos reagentes em béquer de vidro, as misturas eutéticas foram aquecidas à 50 °C sob agitação, em agitador magnético com aquecimento (752A, Fisatom), durante 15 minutos, com o objetivo de homogeneizar as soluções. No caso da mistura eutética ácido lático:glicina o preparo foi realizado com 40 min de agitação a 70 °C, para a completa solubilização. Oito misturas eutéticas foram preparadas, quatro sem adição de água e quatro com adição de água. Após este processo os *NADES* foram armazenados em frascos de vidros âmbar e mantidos à temperatura ambiente até o momento das análises.

**Tabela 6** – Proporção de reagentes utilizados para a elaboração dos *NADES*.

Misturas eutéticas			Proporção	
Doador de Hidrogênio	Receptor de Hidrogênio	Razão Molar	S A	C A (%)
ácido lático	glicina	4:1	-	24
ácido lático	acetato amônio	3:1	-	20
ácido lático	acetato de sódio	3:1	-	20
ácido lático	cloreto de colina	3:1	-	20

S A – sem água; C A – com água

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NADES

Os NADES preparados foram caracterizados de acordo com as seguintes análises:

#### 4.3.1 Comportamento Reológico

Para a determinação do comportamento reológico dos NADES, foi utilizado o reômetro da marca Brookfield (modelo R/S plus-SST), empregando-se o sistema cone placa C-50. O reômetro foi acoplado a um banho (Lauda RE 206 ECOLINE), a 40 °C (temperatura utilizada no estudo do processo de extração) e os dados de tensão de cisalhamento e viscosidade foram obtidos pelo método de rampa *CR* (*control rate*), com rampa de cisalhamento de 0,1 a 300 s<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas em triplicata e empregadas as médias e os desvios padrões como parâmetros estatísticos.

##### 4.3.1.1 Modelagem Matemática

As informações experimentais adquiridas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação foram ajustadas aos modelos de Newton (Equação 1), por meio de regressão não-linear utilizando o software Origin 8.0 (OriginLab, Middleboro-MA, EUA). Os parâmetros estatísticos utilizados para a avaliação do ajuste dos modelos foram o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e o qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

$$\tau = n\gamma \quad (\text{Equação 1})$$

onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $n$  = índice de comportamento (adimensional);  $\gamma$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>).

#### 4.3.2 Densidade

A densidade dos NADES foi determinada utilizando o densímetro (GEHAKA DSL-900) em temperatura ambiente de 25 ± 0,2 °C. As determinações foram realizadas em triplicata e expressas em (g mL<sup>-1</sup>).

#### 4.3.3 Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada de acordo com método descrito por DUPUY (1997) em espectrofotômetro FTIR Agilent Technologies (CARY 630 FTIR), equipado com sistema ATR com ZnSe com ajuste para 32 *scans* e resolução 4 cm<sup>-1</sup>. A faixa



espectral considerada foi 4.000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , para investigar a estrutura molecular dos compostos analisados.

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman

As amostras foram caracterizadas em espectrômetro Raman Modulado fabricado pela Horiba, modelo IHR 320, com dispositivo de acoplamento de carga (CCD) Synapse, para a detecção do sinal. Todos os espectros foram obtidos com a geometria retro espalhado. As amostras foram aquecidas com diferentes *lasers* de 532, 663 e 785nm (2.41 eV), para que fossem selecionados os melhores espectros e a potência foi mantida baixa ( $\sim 0.2$  mW), afim de permitir um equilíbrio térmico na seção de choque da amostra. O laser foi focalizado na amostra utilizando-se uma lente objetiva de 10X com distância focal  $f = 10,5$  mm e abertura numérica  $AN = 0,35$ .

### 4.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO

#### 4.4.1 Matéria-prima

Os frutos de pitáia (*Hyloreceus costarricensis*) *in natura* foram obtidos na feira localizada na BR-316 na cidade de Benevides/PA, cujo as coordenadas geográficas são: 1°21'49''S 48°15'58W.

##### 4.4.1.1 Preparo da matéria-prima

Os frutos inteiros tiveram suas massas determinadas, sanitizados com solução de cloro ativo 200 ppm por 15 min, lavados em água corrente, removidas e descartadas as partes deterioradas. A polpa foi separada da casca manualmente e homogeneizada em processador de alimentos por aproximadamente 30 s sem adição de água, sendo em seguida acondicionados em sacos de polietileno de alta densidade de 200 g e armazenados em freezer a  $-18 \pm 0,2$  °C até o momento da realização dos ensaios. Uma amostra do material *in natura* foi armazenada para caracterização físico-química e compostos bioativos.

### 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA DE PITAIA

As seguintes análises foram realizadas na polpa da pitáia *in natura*:

#### 4.5.1 Teor de Umidade

Determinado por secagem em estufa (Tecnal, TE 394/3MP) a 105 °C até peso constante, de acordo com a metodologia proposta pela AOAC (2016).

#### 4.5.2 Atividade de Água (AW)

Determinada por meio de medida direta a 25 °C, em higrômetro da marca AquaLab Series 3TE da DECAGON, com controle interno de temperatura.

#### 4.5.3 Análise de Cor

A análise de cor foi realizada em colorímetro CHROMA METER CR-400 / Marca: KONICA MINOLTA, operando no sistema CIE (L\*, a\*, b\*). O índice de saturação (C\*) e o ângulo de tonalidade (h\*) foi determinado pelo equipamento.

### 4.6 COMPOSTOS BIOATIVOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

#### 4.6.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método espectrofotométrico proposto por de SINGLETON; ROSSI (1965) e modificado por GEORGÉ et al., (2005), utilizando como solução extratora metanol:água (80:20), carbonato de sódio 7,5% e o reagente de Folin-Ciocalteu. Foi elaborada uma curva padrão, utilizando-se o ácido gálico como referência em relação à amostra, e a quantidade de compostos fenólicos totais, foi calculada a partir da Equação 2.

$$FT = C_{EB} \times \frac{D_{EB}}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde:  $C_{EB}$  = é a concentração de ácido gálico na solução de amostra ( $\text{mg L}^{-1}$ ) referente ao extrato bruto (EB);  $D_{EB}$  = é a diluição da amostra, em litros, referente ao extrato bruto (EB);  $m$  = é a massa da amostra utilizada na extração, expressa em gramas.

#### 4.6.2 Flavonoides Totais

O teor de flavonoides totais foi determinado conforme metodologia descrita por MEDA et al., (2005) e AHN et al., (2007). Com solução de cloreto de alumínio 2 % diluída em metanol. Adicionando 5 mL de cloreto de alumínio (2%) a 5 mL do extrato da amostra, preparado com metanol 50% e acetona 80%. A absorbância foi lida com o auxílio de espectrofotômetro (2000UV/Nova Instruments) em um comprimento de onda

de 415 nm, após 10 minutos, utilizando o metanol como branco. Uma curva de quercetina (5 a 30 mg L<sup>-1</sup>) foi usada como padrão. O conteúdo de flavonoides foi expresso em mg de quercetina (QE) 100g<sup>-1</sup>.

#### 4.6.3 Ensaio DPPH

Os valores de DPPH foram determinados de acordo com BRAND-WILLIAMS et al., (1995), que se baseia na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) por antioxidantes, produzindo um decréscimo da absorbância a 515 nm. Uma alíquota de 0,1 mL do extrato preparado foi misturada com 3,9 mL de uma solução de DPPH e a leitura realizada em espectrofotômetro a 515 nm e expresso em g fruta/g dpph b.s.

#### 4.7 PREPARO DA AMOSTRA

A liofilização foi realizada para preparar a amostra para o estudo do processo de extração. Para tal foi utilizado um liofilizador de bancada (Liotop, modelo L101) operando em uma temperatura de - 60 °C e pressão de 400 bar por 72h. A polpa desidratada foi armazenada em embalagens metalizadas e mantida em temperatura de - 18 ± 2,0 °C até o momento da realização dos ensaios de extração. As amostras das polpas secas também foram caracterizadas de acordo com as análises descritas nos itens 4.5, 4.6.1 e 4.6.2.

#### 4.8 PROCESSO DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Para estudar os efeitos da extração de compostos bioativos a partir das oito amostras de *NADES* preparadas neste trabalho, utilizou-se a metodologia de KATSAMPA et al., (2015). A relação soluto:solvente utilizada foi 1:10 (m/V) como proposto por BLIDI et al., (2015). Após o preparo das misturas, as mesmas foram homogeneizadas manualmente com auxílio de um bastão de vidro durante 30 s. Em seguida, estas foram levadas para a extração em um ultrassom de ponteira (QSonica, modelo Q700) nas seguintes condições: temperatura de 40 °C (Lauda RE 206 ECOLINE), amplitude de 70, pulse on/off de 30/20s, potência de 700 W, frequência de 20 kHz durante 10 min. Após o processo de extração, as amostras foram centrifugadas a 1.000 rpm durante 10 min em centrífuga (Excelsa 4, modelo 280) para completa separação das fases. Os extratos obtidos foram analisados em relação aos compostos fenólicos e atividade antioxidante (DPPH), de acordo com os métodos descritos no item 4.6.1 e 4.6.3

respectivamente. Para efeitos de comparação, realizou-se o estudo da extração utilizando o mesmo procedimento e condições experimentais com etanol 60% (v/v) como solvente.

#### 4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

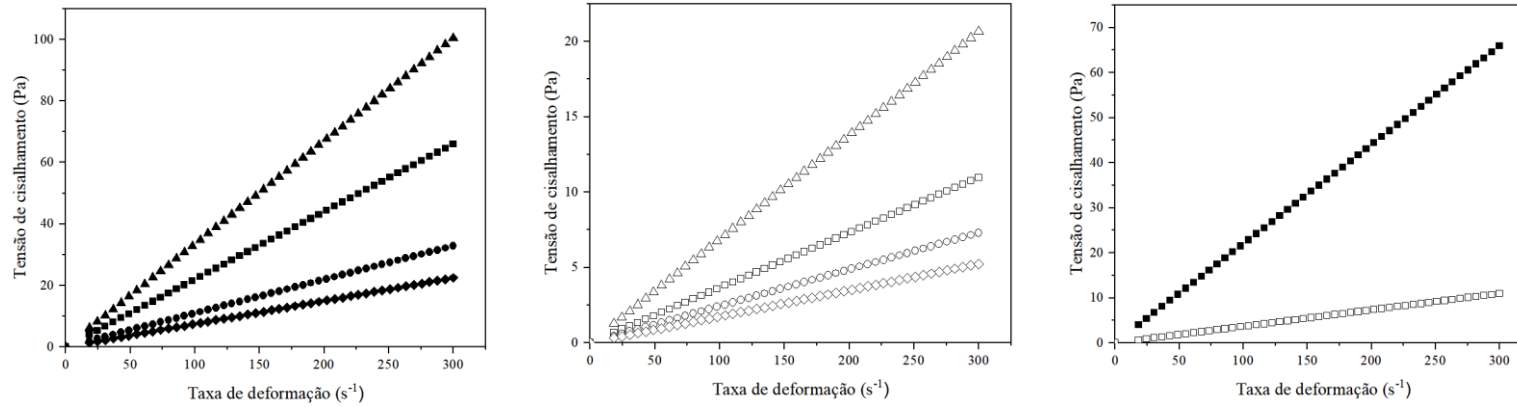
Os resultados das determinações experimentais foram submetidos à análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), ajuste de modelos, utilizando o Software® Statistica Versão 7.0 (STATSOFT INC., 2004).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

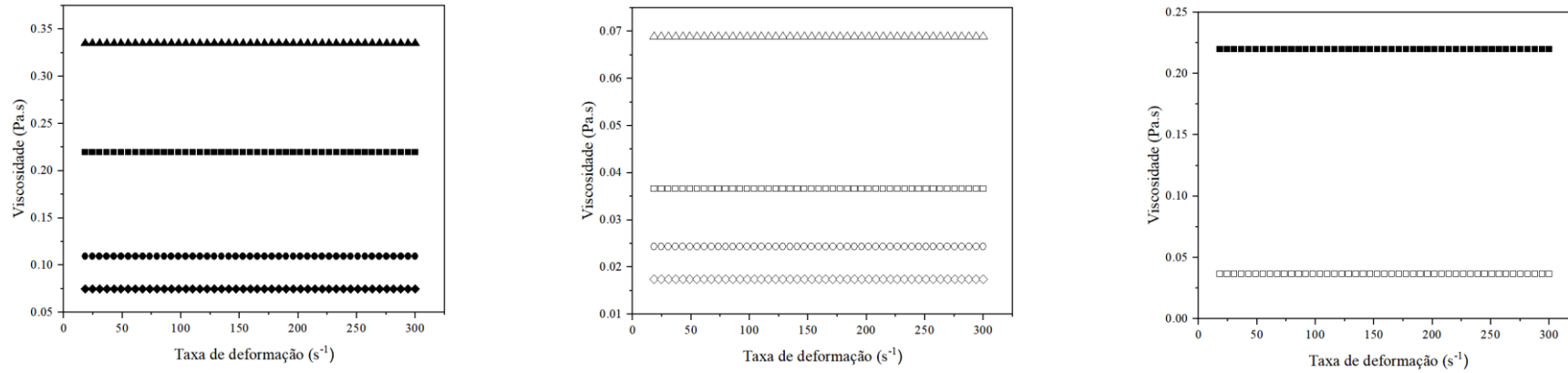
### **5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS *NADES***

#### **5.1.1 Comportamento Reológico e Densidade**

O resultado do comportamento reológico dos *NADES* e o comparativo para a mistura ácido láctico:glicina à 40 °C, estão apresentados nas Figuras 4 e 5 (Anexo 1 – resultados comparativos de todas as misturas). Em todos os ensaios, os *NADES* elaborados apresentaram viscosidade constante, sendo classificados como fluídos Newtonianos e os *NADES* preparados com adição de água, apresentaram viscosidade menor que os sem adição de água. Este comportamento foi observado para todos os *NADES*.



**Figura 4** – Curvas de fluxo para os *NADES* ajustadas ao modelo de Newton à 40 °C. Símbolos sólidos *NADES* sem adição de água (■ ácido láctico: glicina; ● ácido láctico: acetato de amônio; ▲ ácido láctico: acetato de sódio; ◆ ácido láctico: cloreto de colina); Símbolos vazados *NADES* com adição de água (□ ácido láctico: glicina; ○ ácido láctico: acetato de amônio; △ ácido láctico: acetato de sódio; ◇ ácido láctico: cloreto de colina); Comparativo do comportamento do *NADES* com e sem a adição de água (ácido láctico: glicina ■; □).



**Figura 5** – Gráfico do perfil de viscosidade dos *NADES*. Símbolos sólidos *NADES* sem adição de água (■ ácido láctico: glicina; ● ácido láctico: acetato de amônio; ▲ ácido láctico: acetato de sódio; ◆ ácido láctico: cloreto de colina); Símbolos vazados *NADES* com adição de água (□ ácido láctico: glicina; ○ ácido láctico: acetato de amônio; Δ ácido láctico: acetato de sódio; ◇ ácido láctico: cloreto de colina); Comparativo do comportamento do *NADES* com e sem a adição de água (ácido láctico: glicina ■; □).

Segundo AROSO et al., (2017), a viscosidade dos *NADES* varia de acordo com sua composição e teor de água. As fortes interações de ligações de hidrogênio entre os componentes do *NADES* são gradualmente diminuídas quando estão na presença de água devido ao restabelecimento de ligação de hidrogênio no sistema (DAI et al., 2015). A capacidade de formação da ligação de hidrogênio com as moléculas de água pode agir como plastificante diminuindo a viscosidade (AROSO et al., 2017).

Caso o fluido seja viscoso, algumas aplicações químicas, como reações em fases líquidas e extração líquido-líquido, podem exigir altos requisitos de energia de bombeamento (HAYYAN et al., 2012). A incorporação da água promoveu uma redução de viscosidade superior a 70%, chegando a 83% na mistura ácido láctico:glicina. A possibilidade de adição de água ao solvente sem comprometer suas características, mostra ser uma alternativa atrativa que pode ser aplicada no caso dos *NADES*.

As diferenças encontradas nos comportamentos reológicos dos *NADES* estudados, também podem ser associadas à utilização de diferentes componentes para elaboração de cada mistura. O ácido láctico, utilizado em todas as misturas, contém dois grupamentos carboxílicos em sua estrutura e o *NADES* que apresentou maior viscosidade foi a mistura com glicina, que é o único componente que também possui um grupo carboxílico. De acordo com SAVI et al., (2019), o grupo carboxila em ácidos orgânicos é responsável pelas interações intermoleculares com outros componentes em uma reação, promovendo ligações de hidrogênio e aumentando a viscosidade do solvente.

Quando comparado a água (0,0007 Pa.s 40 °C), com solventes orgânicos frequentemente utilizados em procedimentos analíticos, como o metanol (0,0005 Pa.s 40°C) e o etanol (0,0008 Pa.s 40°C), os *NADES* apresentam alta viscosidade (CAI et al., 2020).

Como pode ser observado na Tabela 7 em que são apresentados valores experimentais de viscosidade (Pa.s), densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ ) e os parâmetros do ajuste do modelo Newtoniano. Os valores de  $R^2$  e  $\chi^2$ , indicam que o modelo de Newton conseguiu descrever o comportamento reológico dos *NADES*.



**Tabela 7** – Viscosidade, densidade e parâmetros do modelo de Newtons dos *NADES*.

<i>NADES</i>	Sem adição de água				Com adição de água			
	$\mu$ (Pa s)	$\rho$ (g mL <sup>-1</sup> )**	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	$\mu$ (Pa s)	$\rho$ (g mL <sup>-1</sup> )**	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
AL*:Glicina	0,220	1,272 ± 0,002 <sup>a</sup>	0,99942	0,19631	0,037	1,220 ± 0,001 <sup>e</sup>	0,98648	0,32691
AL*:Acetato de Amônio	0,109	1,208 ± 0,001 <sup>b</sup>	0,99474	0,40818	0,024	1,179 ± 0,000 <sup>f</sup>	0,98744	0,21744
AL*:Acetato de Sódio	0,335	1,288 ± 0,001 <sup>c</sup>	0,99966	0,12422	0,069	1,244 ± 0,002 <sup>g</sup>	0,99885	0,20942
AL*:Cloreto de Colina	0,075	1,188 ± 0,002 <sup>d</sup>	0,99042	0,3181	0,017	1,159 ± 0,002 <sup>h</sup>	0,98501	0,26056

AL\* - Ácido Lático; \*\*Dados apresentam a média a partir da triplicata ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa em nível de 5% de significância.

A densidade é uma propriedade física bastante utilizada no projeto e na operação de processos (ALOMAR et al., 2016). Os *NADES* elaborados apresentaram valores de densidade em média 15% superiores em relação à água ( $1,004 \pm 0,004 \text{ g mL}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e também maiores que outros solventes comumente usados em processos de extração, como o etanol ( $0,783 \text{ g mL}^{-1}$   $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o metanol ( $0,787 \text{ g mL}^{-1}$   $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a acetona ( $0,785 \text{ g mL}^{-1}$   $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (TAMRAKAR et al., 2016).

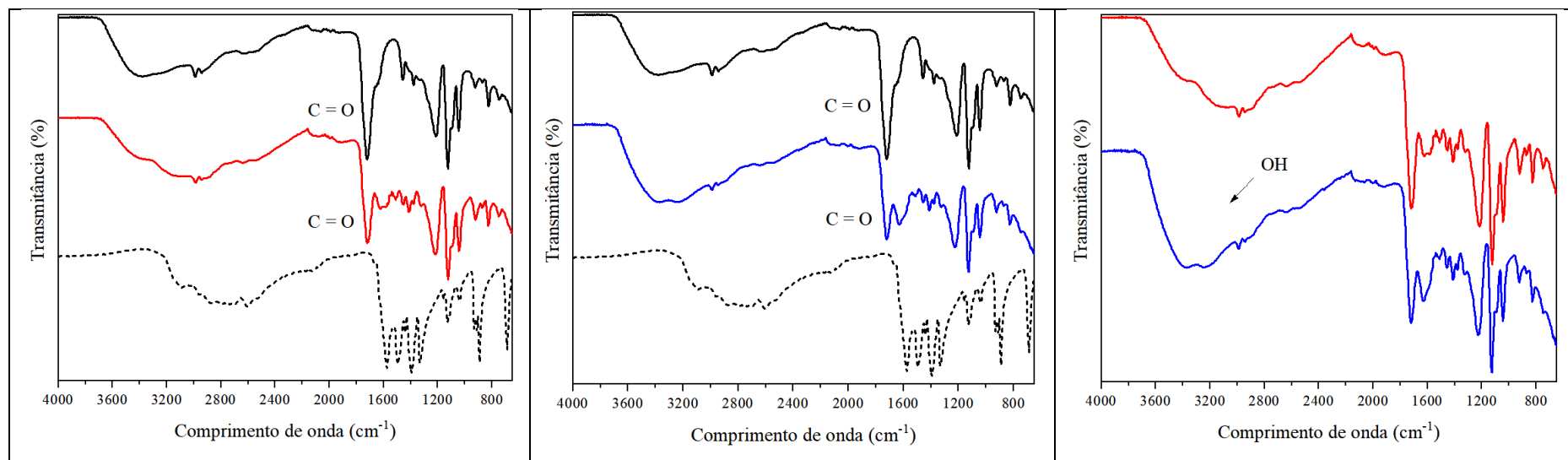
Assim como a viscosidade, a densidade está relacionada ao volume livre e à possibilidade de encontrar orifícios de dimensões adequadas que permitam o movimento de moléculas de solvente ou íons (ZHANG et al., 2012; IBRAHIM et al., 2019).

Os *NADES* que apresentaram os menores valores de densidade foram os preparados com ácido láctico:cloreto de colina, com ou sem adição de água. Comportamento semelhante foi observado por CRAVEIRO et al., (2016), medindo diferentes *NADES* à  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A incorporação da água aos *NADES* diminuiu os valores de densidade entre 2 a 4%, comportamento esperado e descrito na literatura para estudos com *NADES* (SAVI et al., 2018, DAI et al., 2013a), permitindo seu uso em processos de extração (ZHANG et al., 2012).

### 5.1.2 Transformada de Fourier Infravermelho (*FTIR*)

Para avaliar a ocorrência e a formação das ligações de hidrogênio, que é um dos fatores importantes para confirmar a formação dos *NADES*, foram analisados os espectros de *FTIR* dos componentes puros (utilizados como padrão de referência) e das misturas com e sem adição de água, para ácido láctico e glicina, conforme descrito na Figura 6. Vale salientar que as demais misturas tiveram comportamento característicos semelhantes ao aqui apresentado, favor consultar o Anexo 2.



**Figura 6** – Espectros (FTIR) dos componentes puros — ácido lático, ---- glicina, — NADES sem água; — ácido lático, --- glicina, — NADES com água; comparativo do comportamento de — NADES sem água e — NADES com água.

Os espectros característicos de todas as misturas mostraram que ocorreram diversas modificações quando comparados aos espectros do ácido láctico puro, na faixa de 1210 a 1668  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região são encontrados os principais modos vibracionais do ácido láctico como, dobramento assimétrico para  $\text{CH}_3$  em 1457  $\text{cm}^{-1}$  e dobramento simétrico para  $\text{CH}_3$  em 1378  $\text{cm}^{-1}$ . O pico característico, atribuído à presença de vibrações de alongamento do ácido carboxílico ( $\text{C} = \text{O}$ ), foi identificado em todos os espectros dos *NADES* elaborados neste trabalho.

Nos demais componentes puros, foi possível detectar picos característicos, como modo de torção do grupamento  $\text{NH}_3^+$  (2602  $\text{cm}^{-1}$ ) para a glicina, alongamento do  $\text{CH}$  (2779  $\text{cm}^{-1}$ ) para o acetato de amônio, estiramento do  $\text{C} = \text{O}$  (1565  $\text{cm}^{-1}$ ) para o acetato de sódio e alongamento da  $\text{OH}$  (3215  $\text{cm}^{-1}$ ) para o cloreto de colina. Os demais picos apresentados pelas substâncias puras foram identificados utilizando a tabela apresentada no item 3.5.1 (AGASTI et al., 2014; AHAMED et al., 2013; BAŞKAN et al., 2014; DELGADO-MELLADO 2018).

Os espectros apresentados por todos os *NADES* foram semelhantes, devido à presença do ácido láctico, comum a todos. Foi possível observar nos espectros dos *NADES*, o desaparecimento de diversos picos dos receptores de ligações de hidrogênio, que pode ser atribuído à destruição da estrutura cristalina do componente puro devido a ocorrência do processo de fusão. Comportamento semelhante foi observado por HUANG et al., (2017), em *NADES* formados por cloreto de colina e glicerol (1:3).

Quando analisamos os espectros das substâncias puras em relação aos espectros dos *NADES* sem adição de água (linha vermelha) verificamos modificações em uma ampla faixa de bandas vibracionais (3060 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ ), que correspondem ao pico de absorção de vibração de estiramento do grupo hidroxila ( $\text{OH}$ ). Esta região já foi identificada e atribuída à existência de múltiplas formas de ligações de hidrogênio para diferentes *NADES* por diversos pesquisadores (SELVANATHAN et al., 2017; GUPTA et al., 2020; JAKUBOWSKA et al., 2020). Os espectros do *FTIR*, das substâncias puras e das misturas, nos permitem dizer que as interações intermoleculares ocorreram, indicando que os *NADES* foram elaborados com sucesso. Esta observação também foi relatada por SANTANA et al., (2019) em estudos com diferentes *NADES*.

As ligações de hidrogênio podem ocorrer de diferentes formas (DU et al., 2016; YUAN et al., 2016), seja pelo grupamento  $\text{OH}$  presente no ácido láctico e o grupamento  $\text{NH}_3^+$  presente na glicina, quanto entre estes componentes e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adicionada.

Deve-se levar em consideração que cada molécula de água adicionada pode formar até quatro ligações H (duas doadoras e duas receptoras) (BURIKOV et al., 2010).

O efeito da adição de água (linhas azuis) foi evidenciado pelo aumento da intensidade da região correspondente ao grupamento OH, que pode indicar um aumento da polaridade do solvente. No entanto, quando comparado aos espectros dos *NADES* sem adição de água, não foram observadas grandes alterações nos demais modos vibracionais das moléculas, indicando que a quantidade adicionada de água não interferiu na formação dos *NADES*.

A técnica de *FTIR* mostrou-se capaz de reproduzir com rapidez e precisão a alteração das estruturas ocorrida nas misturas, com sensibilidade suficiente para avaliar a formação das ligações de hidrogênio (ZHU et al., 2017) e consequente formação dos *NADES*. É importante ressaltar que essa técnica vem sendo frequentemente utilizada para a caracterização de solventes na química verde com sucesso (DELGADO-MELLADO et al., 2018; GAUTAM et al., 2020; SAMSUDIN et al., 2020).

### 5.1.3 Espectroscopia Raman

O mesmo procedimento analítico utilizado na técnica de *FTIR* foi adotado na técnica de Raman, componentes puros e as misturas foram avaliadas. Os espectros correspondentes à região de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  para a mistura ácido láctico e glicina e seus precursores, são apresentados na Figura 7 (demais misturas ver Anexo 3).

Foram identificadas as bandas características no espectro do ácido láctico puro na região entre 2834  $\text{cm}^{-1}$  a 3051  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos diferentes modos de vibração dos grupos  $\text{CH}_3$  e o grupamento  $\text{C} = \text{O}$  (alongamento) em 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Também foram detectadas uma banda intensa de torção do grupamento  $\text{NH}_3^+$  (1323  $\text{cm}^{-1}$ ) característica da glicina pura e outras bandas menos intensas, como o alongamento dos grupos C-C (893  $\text{cm}^{-1}$ ) e CCN (1037  $\text{cm}^{-1}$ ) (SJÖBERG et al., 2014; BOTTA et al., 2019; KHNYKINA et al., 2018).

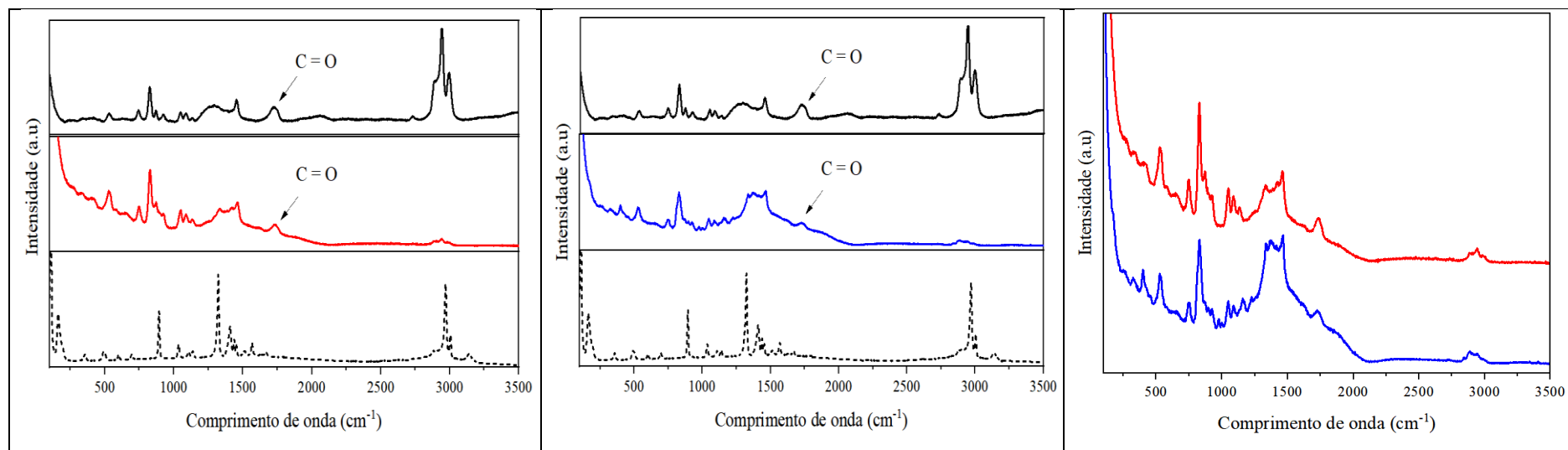
O Anexo 3 apresenta as bandas representativas de maior intensidade dos outros compostos puros utilizados foram identificadas; o alongamento do  $\text{CH}_3$  (2931  $\text{cm}^{-1}$ ) do acetato de amônio, o alongamento do C-C (929  $\text{cm}^{-1}$ ) do acetato de sódio e o alongamento do C-N (721  $\text{cm}^{-1}$ ) do cloreto de colina. Os demais picos encontrados nas substâncias puras foram identificados usando como referência as informações descritas no item 3.5.2 (FROST; KLOPROGGE., 2000; RAJESWARI et al., 2013; ARAUJO et al., 2017).

Avaliando os espectros obtidos dos componentes puros e das misturas, observa-se que houveram mudanças, principalmente devido à formação das ligações de hidrogênio, que indicam a ocorrência de interações entre os componentes puros gerando os *NADES*. De acordo com os espectros apresentados, podemos supor que ocorreram as interações entre os grupos OH presentes no ácido láctico, com os componentes NH presentes na glicina e no acetato de amônio, formando ligações N-H...O-H, além de, ligações O-H...O com o acetato de sódio e ligações entre H-O...H-O com o cloreto de colina (item 5.1.2).

Chama-se a atenção que as bandas mais intensas do ácido láctico puro, referentes às diferentes vibrações do CH<sub>3</sub> (2800 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup>), desaparecem nas misturas, já a banda do grupamento C = O (alongamento) em 1730 cm<sup>-1</sup>, aparecem em todos os *NADES* (BOTTA et al., 2019). Este mesmo comportamento foi encontrado nos espectros da análise de *FTIR*.

As misturas ácido láctico:acetato de amônio e ácido láctico:acetato de sódio, apresentaram espectros semelhantes devido às estruturas químicas das duas substâncias puras ligadas ao ácido láctico serem acetatos.

Aqui observou-se que os espectros Ramam dos *NADES* com adição de água, praticamente não sofreram alterações quando comparados àqueles sem adição de água, indicando que a água adicionada não interferiu nos modos vibracionais das moléculas. Fato que pode contribuir para minimizar as desvantagens ocasionadas pela alta viscosidade dos *NADES* em processos analíticos e industriais.



**Figura 7** – Espectros Raman dos componentes puros — ácido láctico, ---- glicina, — NADES sem água; — ácido láctico, --- glicina, — NADES com água; — NADES sem água, — NADES com água.

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada com sucesso como técnica analítica para identificação de diversos solventes verdes alternativos como os líquidos iônicos e os *DES (Deep Eutetic Solvents)* (YUAN et al., 2016; AHMADI et al., 2018; BOUMEDIENE et al., 2020). Os resultados encontrados neste trabalho com a técnica Ramam demonstraram sucesso em comprovar a interação entre os componentes precursores dos *NADES*. Uma técnica promissora, capaz de fornecer informações referentes as mudanças químicas e estruturais das substâncias, de maneira simples e rápida utilizando uma pequena quantidade de amostra.



## 5.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO

### 5.2.1 Caracterização da Polpa de Pitaia

Os resultados da caracterização da polpa de pitaia *in natura* e liofilizada estão apresentados na Tabela 8.



**Tabela 8** – Caracterização da pitáia *in natura* e liofilizada.

Propriedades		
	<i>In natura</i>	Liofilizada
Umidade (g 100g <sup>-1</sup> )	86,77 ± 0,38 <sup>a</sup>	8,82 ± 0,31 <sup>b</sup>
Aw	0,99 <sup>a</sup>	0,27 <sup>b</sup>
<b>Cor</b>		
L	12,27 ± 0,19 <sup>a</sup>	26,81 ± 0,99 <sup>b</sup>
a*	0,88 ± 0,06 <sup>a</sup>	26,65 ± 0,91 <sup>b</sup>
b*	2,44 ± 0,24 <sup>a</sup>	2,09 ± 0,13 <sup>a</sup>
C*	2,60 ± 0,24 <sup>a</sup>	26,75 ± 0,88 <sup>b</sup>
<b>Compostos Bioativos</b>		
Fenólicos (mg/100g b.s)*	221,12 ± 1,28 <sup>a</sup>	187,53 ± 3,05 <sup>b</sup>
Flavonoides (mg/100g b.s)**	94,41 ± 1,13 <sup>a</sup>	59,14 ± 1,30 <sup>b</sup>

Dados apresentam a média a partir da triplicata ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa em nível de 5% de significância. \*Dados expressos em equivalente EAG. \*\* Dados expressos em equivalente de quercetina.

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que a polpa da pitaia *in natura* apresentou alto teor de água característico de frutas e próximo aos valores encontrados na literatura para pitaia (YUSOF et al., 2011; LE BELLEC et al., 2006), após a liofilização a polpa apresentou  $a_w$  inferior a 0,6 garantindo segurança microbiológica (CELESTINO, 2010).

### 5.2.2 Extração

Para definir as condições experimentais para conduzir o processo de extração, testes preliminares com os *NADES* elaborados em diferentes condições utilizando o ultrassom de ponteira foram realizados (dados apresentados no Anexo 4). Com base nestes resultados, pode-se observar que os *NADES* sem adição de água, devido à alta viscosidade, não foram utilizados no estudo da extração. Desta forma, as condições adotadas no ultrassom para avaliar a extração foram: amplitude de 70, tempo 10 min, temperatura de 40 °C e relação soluto:solvente 1:10 (m/v).

Na mistura ácido láctico:cloreto de colina, devido à turbidez apresentada pelos extratos durante as análises dos compostos bioativos, não reduzida nem mesmo após uma etapa de separação por centrifugação, não foi possível quantificar por espectrofotometria. O resultado das análises de compostos bioativos nos extratos obtidos para os diferentes *NADES* estão descritos na Tabela 9.

**Tabela 9** – Compostos fenólicos e potencial antioxidante da pitaia dos extratos.

Solventes	Fenólicos (mg/100g b.s)*	DPPH (g fruta/g dpph b.s)
ácido láctico:glicina	193,18 ± 1,26 <sup>b</sup>	1765,46 ± 47,43 <sup>a</sup>
ácido láctico:acetato de amônio	186,08 ± 4,70 <sup>b</sup>	1623,96 ± 78,50 <sup>a</sup>
ácido láctico:acetato de sódio	157,43 ± 5,37 <sup>c</sup>	1872,55 ± 169,88 <sup>a</sup>
Etanol	450,41 ± 1,74 <sup>a</sup>	1562,45 ± 185,34 <sup>a</sup>

Dados apresentam a média a partir da triplicata ± desvio-padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa em nível de 5% de significância. \*Dados expressos em equivalente EAG.

Os *NADES* elaborados foram capazes de extrair em torno de 42% dos compostos bioativos da polpa de pitaia quando comparados ao etanol 60%. Este resultado pode estar relacionado à maior solubilidade do etanol e eficiência do ultrassom de ponteira (BAI et al., 2018).

Porém, quando comparado à outras pesquisas que avaliaram a extração dos compostos bioativos de diferentes partes da pitáia utilizando solventes convencionais, tais como água e etanol combinados com ultrassom ou métodos convencionais de extração, nossos resultados foram superiores, como nos estudos de RAMLI et al., (2014), utilizando água como solvente (121,86 mg/100g b.s e 128,30 mg/100g de b.s método convencional e UE respectivamente) e de NURLIYANA et al., (2010) em extrato etanólico a 70% (19,72 mg/100g b.s). A eficiência de extração com uso de *NADES* está diretamente associada à sua polaridade, característica que pode ser alterada pela adição de água à formulação.

Resultados semelhantes foram encontrados por BAKIRTI et al., (2016) na avaliação da extração de polifenóis com *NADES* com a mesma composição deste trabalho.

O estudo de solventes alternativos, substitutos para o etanol e para os solventes com alta toxicidade, vem sendo foco de várias pesquisas com resultados promissores na utilização para a extração de compostos fenólicos (TOLEDO HIJO et al., 2016; DA SILVA et al., 2020; HANDAYANI et al., 2020; YUE et al., 2020). Neste sentido os *NADES*, obtidos de fontes naturais, como a colina, os aminoácidos e os ácidos orgânicos, são alternativas promissoras para serem usados, pois além das vantagens de biodegradabilidade, baixo custo, inflamabilidade e toxicidade, ainda podem ser utilizados de forma direta na indústria alimentícia sem que haja a necessidade de eliminação do solvente (TOLEDO HIJO et al., 2016). No caso do etanol, devido a utilização de altas concentrações para melhorar a solubilidade dos compostos para a extração, há a necessidade de eliminação posterior do etanol do extrato para sua utilização na elaboração produtos. Esta operação pode comprometer a manutenção da atividade do composto bioativo extraído assim como sua eficiência (GONZÁLEZ et al., 2017).

No caso dos resultados de DPPH, os extratos obtidos utilizando os *NADES* e o etanol não diferiram estatisticamente. O mesmo comportamento foi relatado por FARIDAH et al., (2015), nos estudos com extratos de casca de pitáia utilizando água e etanol como solvente.

## 6 CONCLUSÃO

As análises de *FTIR* e Raman se mostraram viáveis e factíveis para serem usadas como ferramentas na identificação da mudança estrutural das pontes de hidrogênio dos *NADES* que nos permitem concluir que houve interação química e, portanto, formação dos *NADES*;

Os *NADES* sem adição de água não apresentaram viabilidade para serem utilizados como solvente no processo de extração dos compostos bioativos da pitiaia;

Os extratos obtidos com o *NADES* ácido láctico:cloreto de colina:água não foram analisados por problemas de turbidez;

A utilização de *NADES* para a extração dos compostos bioativos da pitiaia apresentaram resultados promissores;

Os *NADES* mostraram que podem ser utilizados como solvente para a extração de compostos bioativos de pitiaia, apresentando como principal vantagem o uso direto dos extratos de forma direta ou na elaboração de produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos sem a necessidade de eliminação do solvente.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABREU, W. C; LOPES, C. O; PINTO, K. M; OLIVEIRA, L. A; CARVALHO, G. B. M; BARCELO, M. F. P. Características físico-químicas e atividade total de pitaias vermelha e branca. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 4, p. 656-661, 2012.
- AHN, M-R; KUMAZAWA, S; USUI, Y; NAKAMURA, J; MATSUKA, M; ZHU, F; NAKAYAMA, T. Antioxidant activity and constituents of propolis collected various areas of China. **Food Chemistry**. v. 101, p. 1383-1392. 2007.
- AGASTI, N; KAUSHIK, N. K. One Pot Synthesis of Crystalline Silver Nanoparticles. **American Journal of Nanomaterials**. v. 2, p. 4-7. 2014.
- AHAMED, S. Z. A; DILLIP, G. R; RAGHAVAIHAH, P; MALLIKARJUNA, K; RAJU, B. D. P. Spectroscopic and thermal studies of  $\gamma$ -glycine crystal grown from potassium bromide for optoelectronic applications. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 6, p. 429–433. 2013.
- AHMADI, R; HEMMATEENEJAD, B; SAFAVI, A; SHOJAEIFARD, Z; SHAHSAVAR, A; MOHAJERI, A; DOKOOHAKI, M. H; ZOLGHADR, A. R. Deep eutectic–water binary solvent associations investigated by vibrational spectroscopy and chemometrics. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 20, p. 18463–18473. 2018.
- AHMED, G. H. G; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A; GARCÍA, M. E. D. Nano-encapsulation of grape and apple pomace phenolic extract in chitosan and soy protein via nanoemulsification. **Food Hydrocolloids**. v. 108, p. 1-10. 2020.
- AL-ALWANI, M. A. M; MOHAMAD, A; KADHUM, A. A. H; LUDIN, N. A. Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cell applications. *Spectrochimica Acta Part A: **Molecular and Biomolecular Spectroscopy***. v. 138, p. 130–137. 2015.
- A.O.A.C. **Association of Official analytical Chemists**. Official methods of analysis of AOAC International. 20 ed, 2016.
- ARAÚJO, C. F; COUTINHO, J. A. P; NOLASCO, M. M; PARKER, S. F; RIBEIRO-CLARO, P. J. A; RUDIĆ, S; SOARES, B. I. G; VAZ, P. D. Inelastic neutron scattering study of reline: shedding light on the hydrogen bonding network of deep eutectic solvents. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 19, p. 17998–18009. 2017.
- AROSO, I. M; PAIVA, A; REIS, R. L; DUARTE, A. R. C. Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine – Physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 654–661. 2017.

- BAI, X; ZHOU, T; LAI, T; ZHANG, H. Optimization of the Microwave-Assisted Extraction of Polyphenols from Red Pitaya Peel using Response Surface Methodology. **Journal of Scientific & Industrial Research**. v. 77, p. 419-424. 2018.
- BAJKACZ, S; ADAMEK, J. Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products. **Talanta**. v. 168, p. 329–335. 2017.
- BAKIRTZI, C; TRIANTAFYLLIDOU, K; MAKRIS, D. P. Novel lactic acid-based natural deep eutectic solvents: Efficiency in the ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from common native Greek medicinal plants. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**. v. 3, p. 120–127. 2016.
- BARBI, R. C. T; HORNUNG, P. S; ÁVILA, S; ALVES, F. E., BETA, T; RIBANI, R. H. Ripe and unripe inajá (*Maximilia maripa*) fruit: a new high source of added value bioactive compounds. **Food Chemistry**, v. 331, p. 1-11. 2020.
- BAŞKAN, M. H; AYDIN, M; ÇANAKÇI, D; OSMANOĞLU, Ş. Electron paramagnetic resonance and FT-IR spectroscopic studies of DL-2-aminoadipic acid and ammonium acetate powders. **Radiation Effects and Defects in Solids**. v. 169, p. 256–264. 2013.
- BASTOS, C. D; PIO, R; SCARPARE FILHO, J. A; LIBARDI, M. N; ALMEIDA, L. F. P; GALUCHI, T. P. D. Propagação da pitaya vermelha por estaquia. **Ciênc Agrotecnol**. v. 30, p. 1106-1109. 2006.
- BINGJUN, LUO; FANGFANG, YANG. Preparation method of high-quality pitaya freeze-dried powder. Depositante: Yunnan Wanlv Biological Co., Ltd. CN106418332A. Depósito: 15 out. 2016. Concessão: 22 fev. 2017.
- BLIDI, S; BIKAKI, M; GRIGORAKIS, S; LOUPASSAKI, S; MAKRIS, D. P. A comparative evaluation of bio-solvents for the efficient extraction of polyphenolic phytochemicals: apple waste peels as a case study. **Waste and Biomass Valorization**. v. 6, p. 1125–1133. 2015.
- BOSILJKOV, T; DUJMIĆ, F; BUBALO, M. C; HRIBAR, J; VIDRIH, R; BRNČIĆ, M; ZLATIC, E; REDOVNIKOVIĆ, I. R; JOKIĆ, S. Natural deep eutectic solvents and ultrasound-assisted extraction: Green approaches for extraction of wine lees anthocyanins. **Food and Bioproducts Processing**. v. 102, p. 195–203. 2017.
- BOTTA, R., CHINDAUDON, P., EIAMCHAI, P., HORPRATHUM, M., LIMWICHEAN, S., CHANANONNAWATHORN, C; PATTHANASETTAKUL, V; JOMPHOAK, A; NUNTAWONG, N. Detection and classification of volatile fatty acids using surface-enhanced Raman scattering and density functional theory calculations. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 50, p. 1-12. 2019.

- BOUMEDIENE, M; HADDAD, B; PAOLONE, A; ASSENINE, M. A; VILLEMIN, D; RAHMOUNI, M; BRESSON, S. Synthesis, conformational studies, vibrational spectra and thermal properties, of new 1,4-(phenylenebis(methylene) bis(methyl-imidazolium) ionic liquids. **Journal of Molecular Structure**. v. 1220, p. 1-10. 2020.
- BRAND-WILLIAMS, W; CUVELIER, M. E; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**. v.28, p.25-30, 1995.
- BROMBERGER, B; SOMMER, J; ROBBEN, C; TRAUTNER, C; KALB, R; ROSSMANITH, P; MESTER, P.-J. Evaluation of the antimicrobial activity of pyrrithione-based ionic liquids. **Separation and Purification Technology**. v. 251, p. 1-10. 2020.
- BÜNING-PFAUE, H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 107-115, 2003.
- BURIKOV, S; DOLENKO, T; PATSAEVA, S; STAROKUROV, Y; YUZHAKOV, V. Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water-ethanol systems. **Molecular Physics**. v. 108, n 18, p. 2427–2436. 2010.
- CAI, G; YANG, S; WANG, X., ZHOU, Q; XU, J; LU, X. Densities and Viscosities of Binary Mixtures Containing the Polyhydric Protic Ionic Liquid (2-hydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylethanaminium methanesulfonate) and Water or Alcohols. **Journal of Solution Chemistry**. v. 49, p. 423 – 427. 2020.
- CARNEIRO, A. P; RODRÍGUEZ, O; MACEDO, E. A. Separation of Carbohydrates and Sugar Alcohols from Ionic Liquids Using Antisolvents, **Sep. Purif. Technol.** V. 132, p. 496–504. 2014.
- CARVALHO, L. M. DE S; LEMOS, M. C. M; SANCHES, E. A; SILVA, L. DA S; BEZERRA, J. DE A; AGUIAR, J. P. L; SOUZA, F. C. A; FILHO, E. G. A; CAMPELO, P. H. Improvement of the bioaccessibility of bioactive compounds from Amazon fruits treated using high energy ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 67, p. 1-11. 2020.
- CELESTINO, S. M. C. Princípio da secagem de alimentos. Embrapa Cerrado. Planaltina, DF. 2010.
- CHILDS, P.R.N; GREENWOOD, J.R; LONG, C.A. Review of temperature measurement. **Review of Scientific Instruments**. v. 71, p. 2959-2978. 2000.
- CHIEN, P; SHEU, F; LIN, H. Quality assessment of low molecular weight chitosan coating on sliced red pitaia. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.736-740, 2007.
- CHOI, Y. H; SPRONSEN, J. V; DAI, Y; VERBERNE, M; HOLLMANN, F; ARENDS, I. W. C. E; WITKAMP, G-J; VERPOORTE, R. Are natural deep eutectic solvents the

missing link in understanding cellular metabolism and physiology? **Plant Physiol.** v. 156, p. 1701–1705. 2011.

CHOO, W.S; YONG, W.K. Antioxidant properties of two species of *Hylocereus* fruits. **Adv Appl Sci Res.** v. 2, p. 418- 425. 2011.

CICCI, A; SED, G; BRAVI, M. Potential of Choline Chloride – Based Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) in the Extraction of Microalgal Metabolites. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57. 2017.

COSTA FILHO, P. A; OPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 46-52, 2002.

CRAVEIRO, R; AROSO, I; FLAMMIA, V; CARVALHO, T; VICIOSA, M. T; DIONÍSIO, M; BARREIROS, S; REIS, R. L; DUARTE, A. R. C; PAIVA, A. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 534–540. 2016.

CUI, Q; LIU, J.-Z; WANG, L.-T; KANG, Y.-F; MENG, Y; JIAO, J; FU, Y.-J. Sustainable deep eutectic solvents preparation and their efficiency in extraction and enrichment of main bioactive flavonoids from sea buckthorn leaves. **Journal of Cleaner Production.** v. 184, p. 826–835. 2018.

DAI, Y; VERPOORTE, R; CHOI, Y. H. Natural Deep Eutectic Solvents Providing Enhanced Stability of Natural Colorants from Safflower (*Carthamus tinctorius*). **Food Chem.** v. 159, p. 116–121. 2014.

DAI, Y; VAN SPRONSEN, J; WITKAMP, G.-J; VERPOORTE, R; CHOI, Y.H; Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta.** 766, 61–68. 2013a

DAI, Y; WITKAMP, G.-J; VERPOORTE, R. CHOI, Y. H. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius L.* **Analytical Chemistry.** v. 85, p. 6272–6278. 2013b.

DAI, Y; WITKAMP, G.-J; VERPOORTE, R; CHOI, Y.H. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food Chemistry** v. 187, p. 14–19. 2015.

DA SILVA, D. T; PAULETTO, R; CAVALHEIRO, S. da S; BOCHI, V. C; RODRIGUES, E; WEBER, J; DA SILVA, C. DE B; MORISSO, F. D. P; BARCIA, M. T; EMANUELLI, T. Natural deep eutectic solvents as a biocompatible tool for the



extraction of blueberry anthocyanins. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 89, p. 1-10. 2020.

DARONG, XU; HUA, GAO. Pitaya distilled liquor preparation method. Depositante: Guanling Dukang Pure Grain Wine Industry. CN106337011A. Depósito: 25 ago. 2016. Concessão: 18 jan. 2017.

DELGADO-MELLADO, N; LARRIBA, M; NAVARRO, P; RIGUAL, V; AYUSO, M; GARCÍA, J; RODRÍGUEZ, F. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. **Journal of Molecular Liquids**. v. 260, p. 37–43. 2018.

DOMÍNGUEZ, R; ZHANG, L; ROCCHETTI, G; LUCINI, L; PATEIRO, M., E. S. MUNEKATA, P; LORENZO, J.M. Elderberry (*Sambucus nigra L.*) as potential source of antioxidants. Characterization, optimization of extraction parameters and bioactive properties, **Food Chemistry**, v. 330. 2020.

DUAN, L; ZHANG, W.-H; ZHANG, Z.-H; LIU, E.-H; GUO, L. Evaluation of natural deep eutectic solvents for the extraction of bioactive flavone C-glycosides from *Flos Trollii*. **Microchemical Journal**. v.145, p.180-186 2019.

DU, C; ZHAO, B; CHEN, X.-B; BIRBILIS, N; YANG, H. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. **Scientific Reports**. v. 6. p. 1-14. 2016.

DUPUY, N. **Chimie métrique en spectrométrie infrarouge**. Mémoire présenté à l'Université des Sciences et Technologie de Lille pour obtenir l'habilitation à diriger les recherches. 1997.

ESATBEYOGLU, T; WAGNER, A. E; MOTAFAKKERAZAD, R; NAKAJIMA, Y; MATSUGO, S; RIMBACH, G. Free radical scavenging and antioxidant activity of betanin: Electron spin resonance spectroscopy studies and studies in cultured cells. **Food and Chemical Toxicology**. v. 73, p. 119–126. 2014.

ESPINO, M.; DE LOS ÁNGELES FERNÁNDEZ, M.; GOMEZ, F.J.V.; SILVA, M.F. Natural Designer Solvents for Greening. **Analytical Chemistry. TrAC Trends Anal. Chem.** v. 76, p.126–136. 2016.

FAGGIAN, M; SUT, S; PERISSUTTI, B; BALDAN, V; IZTOK, G; DALL'ACQUA, S. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) as a Tool for Bioavailability Improvement: Pharmacokinetics of Rutin Dissolved in Proline/Glycine after Oral Administration in Rats: Possible Application in Nutraceuticals. **Molecules**, 21, 1531, 2016.

- FAN, B; SHEN, L; LIU, K; ZHAO, D; YU, M. Interaction between nitric oxide and hydrogen peroxide in postharvest tomato resistance response to *Rhizopus nigricans*. **J. Sci. Food Agric.** v. 88, p. 1238–1244. 2018.
- FARIDAH. A; SYUKRI, D; HOLINESTI, R. Simple Characterization of Betalain Compound from Red Pitaya (*Hylocereus Polyrhizus*) Peel Solution. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology.** v. 5, n. 3, p. 207-2011. 2015.
- FERNÁNDEZ, M. DE LOS Á; BOITEUX, J; ESPINO, M; GOMEZ, F. V; SILVA, M. F. Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. **Analytica Chimica Acta.** v. 1038, p. 1-10. 2018.
- FREITAS, S. T; MITCHAM, E. J. Quality of Pitaia Fruit (*Hylocereus Undatus*) As Influenced by Storage Temperature and Packaging. **Scientia Agricola.** v. 70, n. 4, p. 257-262, 2013.
- FROST, R. L; KLOPROGGE, J. T. Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature. **Journal of Molecular Structure,** v. 526, p. 131–141. 2000.
- GARCÍA-CRUZ, L; SALINAS-MORENO, Y; VALLE-GUADARRAMA, S. Betalaínas, compuestos fenólicos y actividad antioxidante en pitaya de mayo (*Stenocereus griseus H.*). **Rev. fitotec. mex,** Chapingo, v. 35, n. 5, p. 01-05, 2012.
- GAUTAM, R; KUMAR, N; LYNAM, J. G. Theoretical and experimental study of choline chloride-carboxylic acid deep eutectic solvents and their hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure.** v. 1222, p. 1-12. 2020.
- GEORGÉ, S; BRAT, P; ALTER, P; AMIOT, M. J. Rapid Determination of Polyphenol and Vitamin C in Plant-Derived Products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.
- GÓMEZ, A. V; TADINI, C. C; BISWAS, A; BUTTRUM, M., KIM, S; BODDU, V. M; CHENG, H. N. Microwave-assisted extraction of soluble sugars from banana puree with natural deep eutectic solvents (NADES). **LWT.** v. 107, p.79-88. 2019.
- GONZÁLEZ, C. G; MUSTAFA, N. R; WILSON, E. G; VERPOORTE, R; CHOI, Y. H. Application of natural deep eutectic solvents for the “green”extraction of vanillin from vanilla pods. **Flavour Fragr J.** v. 33, p. 91–96. 2017.
- GUPTA, A; PAL, A. K; WOO, E. M; KATIYAR, V. Effects of Amphiphilic Chitosan on Stereocomplexation and Properties of Poly(lactic acid) Nano-biocomposite. **Scientific Reports.** v.8, p. 1-13. 2018.

GUPTA, R; GAMARE, J; GUPTA, S. K; KUMAR, S. S. Direct dissolution of uranium oxides in deep eutectic solvent: An insight using electrochemical and luminescence study. **Journal of Molecular Structure**. v. 1215, p. 1-7. 2020.

HAIYAN, LIU. Pitaya peel mask. Depositante: Liu Haiyan. CN105769746A. Depósito: 24 dez 2014. Concessão: 20 jul 2016.

HAYYAN, A; MJALLI, F. S; ALNASHEF, I. M; AL-WAHAIBI, T; AL-WAHAIBI, Y. M; HASHIM, M. A. Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties. **Thermochimica Acta**. v. 541, p. 70–75. 2012.

HANDAYANI, R; BANGUN, A; DEBORAH, P. D; MUN'IM, A. Optimization of microwave- and ultrasonic-assisted extraction of mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa* [scheff.] Boerl.) Fruit pulp. **International Journal of Applied Pharmaceutics**. v. 12, p. 32-37. 2020.

HANG, WENG. A kind of production method of pitaya peel powder steamed sponge cake. Depositante: Weng Hang. CN109170564A. Depósito: 12 nov. 2018. Concessão: 11 jan. 2019.

HAO, D; WANG, X; LIU, X., ZHU, X; SUN, S; LI, J; YUE, O. A novel eco-friendly imidazole ionic liquids based amphoteric polymers for high performance fatliquoring in chromium-free tanned leather production. **Journal of Hazardous Materials**. v. 399, p. 1-11. 2020.

HASSABOU, N.F; FARAG, A.F. Anticancer effects induced by artichoke extract in oral squamous carcinoma cell lines. **J Egypt Natl Canc Inst**. v. 32, p. 1-10. 2020.

HERBACH, K. M; MAIER, C; STINTZING, F. C; CARLE, R. Effect of processing and storage on juice color and betacyanin stability of purple pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) juice. **European Food Research and Technology**. v. 224, p. 649–658. 2007.

HOA. T. T; CLARK, C. J; WADDELL, B. C; WOOLF, A. B. Postharvest quality of Dragon fruit (*Hylocereus undatus*) following disinfecting hot air treatments. **Postharvest Biology and Technology**. v. 41, p. 62–69. 2006.

HUANG, Z; JIANG, B; YANG, H; WANG, B; ZHANG, N; DOU, H; WEI, G; SUN, Y; ZHANG, L. Investigation of glycerol-derived binary and ternary systems in CO<sub>2</sub> capture process. **Fuel**. v. 210, p. 836–843. 2017.

IBRAHIM, R. K; HAYYAN, M; ALSAADI, M. A; IBRAHIM, S; HAYYAN, A; HASHIM, M. A. Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 794-800. 2019.

- İBRAHİM, LEVENT DEMİRÇAKMAK. Pitaya fruit, lemon and strawberry ice cream with honey production method. Depositante: Levent Demirçakmak İbrahim. TR201821073A2. Depósito: 28 dez. 2018. Concessão: 21 fev. 2019.
- IBRAHİM, S. R. M; MOHAMED, G. A; KHEDR, A. I. M; ZAYED, M. F; EL-KHOLY, A. A. S. Genus *Hylocereus*: Beneficial phytochemicals, nutritional importance, and biological relevance—A review. **J Food Biochem.** v. 42:e12491. 2018.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. **Deshidratación y Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos.** Lancaster, Basel, 1999.
- IVANOVIĆ, M; ALAÑÓN, M. E; ARRÁEZ-ROMÁN, D; SEGURA-CARRETERO, A. Enhanced and green extraction of bioactive compounds from *Lippia citriodora* by tailor-made natural deep eutectic solvents. **Food Research International.** v. 111, p. 67–76. 2018.
- JAKUBOWSKA, E; GIERSZEWSKA, M; NOWACZYK, J; OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, E. Physicochemical and storage properties of chitosan-based films plasticized with deep eutectic solvent. **Food Hydrocolloids.** v. 108, p. 1-10. 2020.
- JINGAI, LU. Nutritive pitaya porridge and preparation method thereof. Depositante: Qidong Qingqing Fruit and Vegetable Farms Share Cooperative. CN107125554A. Depósito: 31 mar. 2017. Concessão: 05 set. 2017.
- JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. 2011.
- JUNHONG, ZHANG; XIN, LI; HAITAO, LI; KUANPENG, YAN; YANG, LIU. A kind of preparation method of three white pitaya peel fruit vinegars. Depositante: Jiangsu Hengshun Vinegar Co., Ltd. CN108913527A. Depósito: 08 ago. 2018. Concessão: 30 nov 2018.
- JUNLIANG, ZHOU; YUHUA, MA; YU, WANG; WENZHAO, CHENG. Extraction and purification process for pitaya pericarp pigment. Depositante: Guizhou Institute of Fruit Science. Depósito: 09 jun. 2017. Concessão: 15 set. 2017.
- JUNTAO, SUN; QIANG, ZHANG; FUGANG, XIAO; JUN, WANG; YONGQING, ZHANG. Pitaya rice wine and preparation method thereof. Depositante: Xuchang College. CN103351968A. Depósito: 24 abr. 2013. Concessão: 16 out. 2013.
- KARASAWA, M.M.G; MOHAN, C. Fruits as Prospective Reserves of bioactive Compounds: A Review. **Natural Products and Bioprospecting.** v. 8, p. 335-346. 2018.

- KHAN, M. I. Plant betalains: Safety, antioxidant activity, clinical efficacy, and bioavailability. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 15, p. 316–330. 2016.
- KHNYKINA, K.A; KIREEV, V.V; KRUNINA, N.V; KUNDIKOVA, N. D; VERINA, E. V. Influence of Environment on Raman Spectra of Glycine and Prospect of Their Use for Functional Diagnostics of Human Beings. **Global Smart Industry Conference (GloSIC)**, Chelyabinsk. p. 1-7, 2018.
- KATSAMPA, P; VALSAMEDOU, E; GRIGORAKIS, S; MAKRIS, D.P. A greenultrasound-assisted extraction process for the recovery of antioxidant polyphenols and pigments from onion solid wastes using Box– Behnken experimental design and kinetics. **Industrial Crops and Products**. v. 77, p. 535–543. 2015.
- ALOMAR, M. K; HAYYAN, M; ALSAADI, M.A; AKIB, S; HAYYAN, A; HASHIM, M.A. Glycerol-based deep eutectic solvents: physical properties. **Journal of Molecular Liquids**. v. 215, p. 98–103. 2016.
- KIM, SO-MI; KIM; YOUNG-SEOK; CHOI, HYUNG-KYUN. Anti-cancer composition comprising extract from *Hylocereus undatus*. KR20120008370A. Depositante: Ewha Womans University Industry-University Cooperation Group, Jeju National University Industry-University Cooperation Group, Chung-Ang University Industry-University Cooperation Group. Depósito: 17 jul 2010. Concessão: 30 jan. 2012.
- KIOKIAS, S; VARZAKAS, T; OREOPOULOU, V. In vitro activity of vitamins, flavonoids, and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**. v.48, n.1, p.78-93, 2008.
- KLEINHEINZ, A; LEPP,U; HAUSEN. B. M; PETERSEN, A; BECKER., W. M. Anaphylactic reaction to (mixed) fruit juice containing dragon fruit. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**. v. 124, n. 4, p. 841-842, 2009.
- KUDELSKI. A. Aplicações analíticas da espectroscopia Raman. **Talanta**. v. 76, p. 1 – 8. 2008.
- KUO, JIANG. Pitaya longan syrup. Depositante: Wuhe County Yupeng Food & Beverage Co., Ltd. CN103549567A. Depósito: 22 set. 2013. Concessão: 05 fev. 2014.
- LE BELLEC, F; VAILLANT, F; IMBERT, E. Pitahaya (*Hylocereus* spp.): a new fruit crop, a market with a future. **Fruits**. v. 61. p. 237-50. 2006.
- LIANG, X.X; GAO, Y.Y; PAN, Y; ZOU, Y.F; M. HE.M; HE, C.L; LI L.X; YIN, Z. Q; LV, C. Purification, chemical characterization and antioxidant activities of

polysaccharides isolated from *Mycena dendrobii*. **Carbohydr. Polym.**, v. 203, p. 45-51. 2019.

LI-CHEN, W.; HSIU-WEN, H.; YUN-CHEN, C.; CHIH-CHUNG, C.; YU-IN, L.; JAN, A. H. Antioxidant and Antiproliferative Activities of Red Pitaya. **Food Chemistry**, v. 95, p. 319-327, 2006.

LIU, Y; GARZON, J; FRIESEN, J. B; ZHANG, Y; MCALPINE, J. B; LANKIN D.C., CHEN S.-N., PAULI G.F. Countercurrente Assisted Quantitative Recovery of Metabolites from Plant - Assocaited. **Fitoterapia**. v.112, p. 30-37. 2016.

LI, X; LONG, Q; GAO, F; HAN, C; JIN, P; ZENG, Y. Effect of Cutting Styles on Quality and Antioxidant Activity In Fresh-Cut Pitaya Fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v,124, p.1-7, 2017.

LI, W; ZHANG, X; HE, Z; CHEN, Y; LI, Z; MENG, T; LI, Y; CAO, Y. *In vitro* and *in vivo* antioxidant activity of eucalyptus leaf polyphenols extract and its effect on chicken meat quality and cecum microbiota **Food Research International**. v. 136. p. 1-12. 2020.

LUDERS, L; MCMAHON, G. **The pitaya or Dragon Fruit (*Hylocereus undatus*)**. Austrália: Northern Territory Government. Department of Primary Industry, Fisheries and Mines. Relatório técnico. n. D42, 4 p. 2006.

LUGO-RADILLO, A; DELGADO-ENCISO, I; PEÑA-BELTRÁN, E. Betanidin significantly reduces blood glucose levels in BALB/c mice fed with a atherogenic diet. **Natural Products and Bioprospecting**. v. 2, p. 154–155. 2012.

MAHATTANATAWEE, K; MANTHEY, J.A; LUZIO, G; TALCOTT, S.T; GOODNER, K; BALSWIN, E.A. Total antioxidant activity and fiber content of select Florida-grown tropical fruits. **J Agric Food Chem**. v. 54, p.7355-7363. 2006.

MATAN, N., PUANGJINDA, K., PHOTHISUWAN, S., & NISOA, M. Combined antibacterial activity of green tea extract with atmospheric radio-frequency plasma against pathogens on fresh-cut dragon fruit. **Food Control**. v. 50, p. 291–296. 2015.

MCNAY, G; EUSTACE, D; SMITH, W. E; FAULDS, K; GRAHAM, D. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications. **Appl. Spectrosc**, v. 65, n. 8. p. 825-837. 2011.

MEDA, A; LAMIEN, C. E; ROMITO, M; MILLOGO, J; NACOULMA, O. G. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. **Food Chemistry**. v. 91, p. 571-577, 2005.

- MELLO, F. R. de; BERNARDO, C; DIAS, C. O; GONZAGA, L; AMANTE, E. R; FETT, R; CANDIDO, L. M. B. Antioxidant properties, quantification and stability of betalains from pitaya (*Hylocereus undatus*) peel. **Ciência Rural**. v.45. p. 323–328. 2014.
- MENG, Z; JING, Z; HONGXIA, D; YUANYUAN, G; LONGSHAN, Z. Green and efficient extraction of four bioactive flavonoids from Pollen Typhae by ultrasound-assisted deep eutectic solvents extraction. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 161, p. 246-253. 2018.
- MINOLTA. **Precise color communication: color control from perception to instrumentation. Japan:** Minolta Co.Ltda, p. 57, 1998.
- MIZRAHI, Y; NERD, A; NOBEL, P. S. Cacti as crops. **Hort Rev.**18:291-320. 1997.
- MOBHAMMER, M. R; STINTZING, F. C; CARLE, R. Evaluation of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. v. 7, p. 275–287. 2006.
- MOREIRA, R. A; RAMOS, J. D; MARQUES, V. B; ARAÚJO, N. A; MELO, P. C. Crescimento de pitaia vermelha com adubação orgânica e granulado bioclástico. **Cienc Rural**. v. 41. p. 785-788. 2011.
- MORGANO, M. A; FARIA, C. G; FERRÃO, M. F; BRAGAGNOLO, N; FERREIRA, M.M. C. Determination of protein in raw coffee for NIR spectroscopy and regression PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.1, p.25-31, 2005.
- NURLIYANA, R; ZAHIR, S. I; SULEIMAN, M. K; AISYAH, M. R; RAHIM, K. K. Antioxidant study of pulps and peels of dragon fruits: a comparative study. **International Food Research Journal**. 17, p. 367 – 375, 2010.
- OBLUCHINSKAYA, E. D; DAURTSEVA, A. V; POZHARITSKAYA, O. N; FLISYUK, E. V; SHIKOV, A. N. Natural Deep Eutectic Solvents as Alternatives for Extracting Phlorotannins from Brown Algae. **Pharmaceutical Chemistry Journal**. v. 53, p. 45-49. 2019.
- OLIVEIRA, F. S; CABRITA, E. J; TODOROVIC, S; BERNARDES, C. E. S; LOPES, J. N. C; HODGSON, J. L; MACFARLANE, D. R; REBELO, L. P. N; MARRUCHO, I. M. Mixtures of the 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid with different inorganic salts: insights into their interactions. **Phys. Chem. Chem. Phys.** p. 2756-2766. 2016.

ONG, T. T. X; BLANCH, E. W; JONES, O. A. H. Surface Enhanced Raman Spectroscopy in environmental analysis, monitoring and assessment. **Science of The Total Environment**, v. 720. p. 1-12. 2020.

ONG, Y. Y; TAN, W. S; MOHAMAD, R; SIEO, C. C; TEY, B. T. Biochemical and molecular identification of *Enterococcus* spp. from red pitaya. **Process Biochemistry**, 49, 563–568. 2014.

OOMEN, W.W; BEGINES, P; MUSTAFA, N. R; WILSON, E.G; VERPOORTE, R; CHOI, Y. H. Natural Deep Eutectic Solvent Extraction of Flavonoids of *Scutellaria baicalensis* as a Replacement for Conventional Organic Solvents. **Molecules**. v. 25, p.1-10. 2020.

ORDÓÑEZ, J. A. Tecnologia de alimentos. Artmed: São Paulo, v.2, 228 p. 2005.

PANIĆ, M; GUNJEVIĆ, V; CRAVOTTO, G; RADOJČIĆ REDOVNIKVIĆ, I. Enabling technologies for the extraction of grape-pomace anthocyanins using natural deep eutectic solvents in up-to-half-litre batches Extraction of grape-pomace anthocyanins using NADES. **Food Chemistry**. v. 300, p. 1-8. 2019.

PANZADE, P; SHENDARKAR, G; SHAIKH, S; BALMUKUND RATHI, P. Pharmaceutical Cocrystal of Piroxicam: Design, Formulation and Evaluation. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**. v. 7, p. 399–408. 2017.

PEIQUN, LU; JIAHUA, HU; BAOSHAN, HU. Pitaya tablets. Depositante: Shanghai Pudong Gaoxing Biotechnology Research Institute. CN104273529B. Depósito: 26 set. 2014. Concessão: 17 ago. 2016.

QINLU, LIN; HUAXI, XIAO; MAN, LUO; GAOQIANG, LIU; FAN, YANG. White-flesh pitaya fruit/basil seed jelly and preparation method thereof. Depositante: Central South University of Forestry and Technology. CN106509755A. Depósito: 04 nov. 2016. Concessão: 22 mar. 2017.

RACHMANIAH, O; MUHSIN, M.R; WIDYA A.P; RACHIMOELLAH, M. Process development for the enrichment of curcuminoids in the extract of ionic type of NADES. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.732. 2020.

RADOŠEVIĆ, K; ĆURKO, N; GAURINA, S. V; CVJETKO, B. M; TOMAŠEVIĆ, M; KOVAČEVIĆ, G. K; RADOJČIĆ, R. I. Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity. **LWT**. v. 73, p. 45–51. 2016.

RAJESWARI, N; SELVASEKARAPANDIAN, S; KARTHIKEYAN, S; SANJEEVIRAJA, C; IWAI, Y; KAWAMURA, J. Structural, vibrational, thermal, and



electrical properties of PVA/PVP biodegradable polymer blend electrolyte with CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. **Ionics**. v. 19, p. 1105–1113. 2013.

RAMLI, N. S; ISMAIL, P; RAHMAT, A. Influence of Conventional and Ultrasonic-Assisted Extraction on Phenolic Contents, Betacyanin Contents, and Antioxidant Capacity of Red Dragon Fruit (*Hylocereus polyrhizus*). **The Scientific World Journal**, v. 2014. p. 1–7. 2014.

RAZAK, M. S. A. **Ultrasonic Extraction of antioxidant compound from red pitaya**. 38 f. Tese (Bacharelado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química e Recursos Naturais. Universidade da Malásia, Pahang. 2009.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Update on natural food pigments - A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. **Food Research International**. v. 124, p. 200-205. 2019.

SAMSUDIN, N. A; LOW, F. W; YUSOFF, Y; SHAKERI, M; TAN, X. Y; LAI, C. W; AMIN, N; OON, C. S; NEWAZ, K. S; TIONG; S. K; AMIN, N. Effect of temperature on synthesis of cellulose nanoparticles via ionic liquid hydrolysis process. **Journal of Molecular Liquids**. v. 308. p. 1-7. 2020.

SANTANA, A. P. R; MORA-VARGAS, J. A; GUIMARÃES, T. G. S; AMARAL, C. D. B; OLIVEIRA, A; GONZALEZ, M. H. Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal of Molecular Liquids**. v. 293. p. 1-6 2019.

SAVI, L. K; CARPINÉ, D; WASZCZYNSKYJ, N; RIBANI, R. H; HAMINIUK, C. W. I. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of a functional natural deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**. v. 488. p. 40-47. 2019.

SAVI, L. K; DIAS, M. C. G. C; CARPINE, D; WASZCZYNSKYJ, N; RIBANI, R. H; HAMINIUK, C. W. I. Natural deep eutectic solvents (NADES) based on citric acid and sucrose as a potential green technology: a comprehensive study of water inclusion and its effect on thermal, physical and rheological properties. **International Journal of Food Science & Technology**. v. 54. p. 898-907. 2018.

SCHIASSI, M. C. E. V; DE SOUZA, V. R; LAGO, A. M. T; CAMPOS, L. G; QUEIROZ, F. Fruits from the Brazilian Cerrado region: Physico-chemical characterization, bioactive compounds, antioxidant activities, and sensory evaluation. **Food Chemistry**. v. 245, p. 305-311. 2018.

- SELVANATHAN, V; AZZAHARI, A. D; ABD. HALIM, A. A; YAHYA, R. Ternary natural deep eutectic solvent (NADES) infused phthaloyl starch as cost efficient quasi-solid gel polymer electrolyte. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 210–218. 2017.
- SEVERCAN, F. et al. The Effects of Short-Term Chronic Ethanol Intoxication and Ethanol Withdrawal on the Molecular Composition of the Rat Hippocampus by FT-IR Spectroscopy. **Alcoholism: Clinical and Experimental Research**. v. 35, n. 11, p. 2050-2062, 2011.
- SHAHIDI, F; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. **Journal of functional foods**. v. 18 p. 820–897. 2015.
- SHAHINUZZAMAN, M; YAAKOB, Z; ANUAR, F. H; AKHTAR, P; KADIR, N. H. A; HASAN, A. K. M; SOBAYEL, K; NOUR, M; SINDI, H; AMIN, N; SOPIAN, K; AKHTARUZZAMAN, M. In vitro antioxidant activity of *Ficus carica* L. latex from 18 different cultivars. **Scientific Reports**. v. 10, p. 1-14. 2020.
- SHAOLONG, CHEN. Preparation method of pitaya flower tea. Depositante: Guangxi Fangchenggang Tianlu Technology Co., Ltd. CN103392854A. Depósito: 18 jul. 2013. Concessão: 20 nov. 2013.
- SILVA, R. P. F. F; ROCHA-SANTOS, T. A. P; DUARTE, A. C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **Trac Trends in Analytical Chemistry**. v. 76, p. 40–51. 2016.
- SINGLETON, V.L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.16, p.144-168, 1965.
- SJÖBERG, B; FOLEY, S; CARDEY, B; ENESCU, M. An experimental and theoretical study of the amino acid side chain Raman bands in proteins. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 128, p. 300–311. 2014.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- SOQUETTA, M. B; TERRA, L. M; BASTOS, C. P. Green technologies for the extraction of bioactive compounds in fruits and vegetables, CyTA - **Journal of Food**, 16:1, 400-412. 2018.
- SOUSA, E. M. P. Extração, estabilidade, reologia e higroscopicidade do corante de pitaya (*Hylotreceus costaricensis*). Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade Federal do Pará. Belém-PA, 2015.

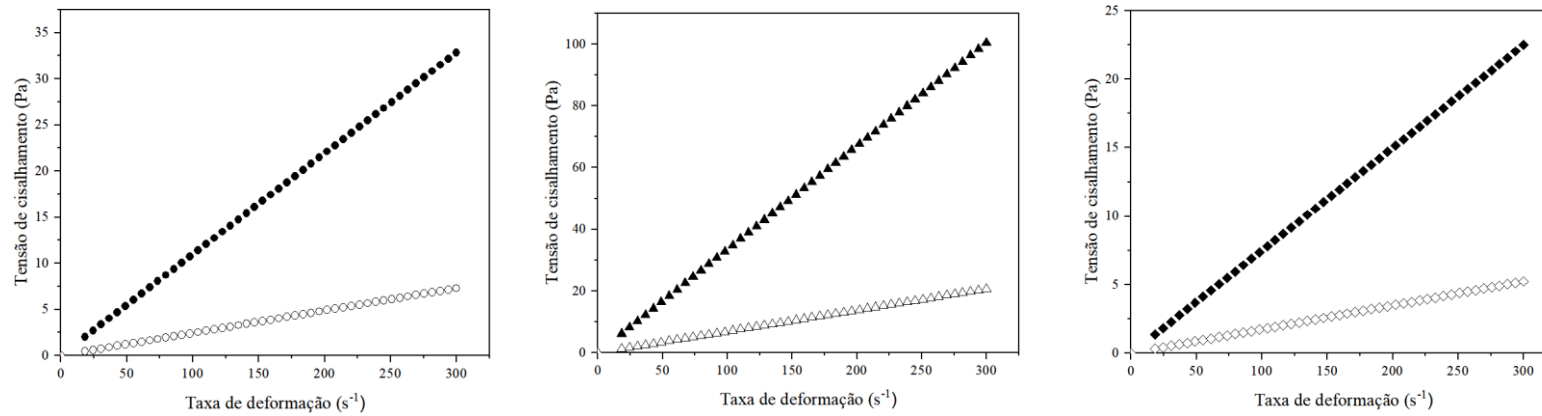
- STATSOFT, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 7. 2004.
- STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering (2nd ed). Mi: freeman press. 1996.
- STINTZING, F. C; CARLE, R. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. **Trends in Food Science & Technology**. v. 15, p. 19–38. 2004.
- STINTZING, F. C; SCHIEBER, A; CARLE, R. Betacyanins in fruits from red-purple pitaya *Hylocereus polyrhizus* (Weber) Britton & Rose. **Food Chemistry**. v. 77, p. 101–106 2002.
- STINTZING, F. C; SCHIEBER, A; CARLE, R. Evaluation of colour properties and chemical quality parameters of cactus juices. **European Food Research and Technology**. v. 216, p. 303–311. 2003.
- STINTZING, F. C; SCHIEBER, A; CARLE, R; Phytochemical and nutritional significance of cactus pear. **European Food Research and Technology**. v. 212, p. 396–407. 2001.
- STUART, B. H. Biological Applications. In: (Ed.). **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**: John Wiley & Sons, Ltd, p.137-165. 2005.
- TAN, P.-H. Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials. 2019.
- TAMRAKAR, A; GUNADI, A; PICCIONE, P. M; RAMACHANDRAN, R. Dynamic agglomeration profiling during the drying phase in an agitated filter dyer: Parametric investigation and regime map studies. **Powder Technology**. v. 303, p. 109–123. 2016.
- TINELLO, F; LANTE, A. Accelerated storage conditions effect on ginger- and turmeric-enriched soybean oils with comparing a synthetic antioxidant BHT. **LWT - Food Science and Technology**. v. 131, p. 1-6. 2020.
- TOLEDO HIJO, A. A. C; MAXIMO, G. J; COSTA, M. C; BATISTA, E. A. C; MEIRELLES, A. J. A. Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 4, p. 5347–5369. 2016.
- TSAI, Y; LIN, C.-G; CHEN, W.-L; HUANG, Y.-C; CHEN, C.-Y; HUANG, K.-F; YANG, C.-H. Evaluation of the Antioxidant and Wound-Healing Properties of Extracts from Different Parts of *Hylocereus polyrhizus*. **Agronomy**.v.9. 2019.
- TZE, N. L; HAN, C. P; YUSOF, Y. A; LING, C. N; TALIB, R. A; TAIP, F. S; AZIZ, M. G. Physicochemical and nutritional properties of spray-dried pitaya fruit powder as natural colorant. **Food Science and Biotechnology**. v. 21, p. 675–682. 2012.

- VIEIRA, A. P; NICOLETI, J. F; TELIS, V. R. N. Freeze drying of pineapple slices: evaluation of drying kinetics and product quality. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 15, n. 1, p. 50-58. 2012.
- VON; OPPEN-BEZEREL; RIKIHAVASH; FABIANCARO; AIYARBEN-TITRIT; OLGA PERRY; INON. Use of *Hylocereus undatus* fruit extract as a fluorescent colorant for skin. Depositante: Eye. Bee. R. Israeli Biotechnology Research Limited, i. Bee. R. Israeli Biotechnology Research Limited. JP2018507851A. Depósito: 17 mar. 2016. Concessão: 22 mar. 2018.
- WANG, S; MELNYK, J. P; TSAO, R; MARCONE, M. F. How natural dietary antioxidants in fruits, vegetables and legumes promote vascular health. **Food Research International**. v. 44. p. 14–22. 2011.
- WEI, Z; QI, X; LI, T; LUO, M; WANG, W; ZU, Y; FU, Y. Application of Natural Deep Eutectic Solvents for Extraction and Determination of Phenolics In *Cajanus Cajan* Leaves by Ultra Performance Liquid Chromatography. **Separation and Purification Technology**. v. 149. p. 237-244. 2015a.
- WEI, Z.-F; WANG, X.-Q; PENG, X; WANG, W; ZHAO, C.-J; ZU, Y.-G; FU, Y.-J. Fast and green extraction and separation of main bioactive flavonoids from *Radix Scutellariae*. **Industrial Crops and Products**. v. 63, p. 175–181. 2015b.
- WEN, HUANG. Pitaya plant handmade soap. Depositante: Guangxi Wanbo Agricultural Technology Development Co., Ltd. CN105441226A. Depósito: 10 dez. 2015. Concessão: 30 mar. 2016.
- WYBRANIEC, S; MIZRAHI, Y. Fruit flesh betacyanin pigments in *Hylocereus Cacti*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, p. 6086–6089. 2002.
- WU, C.-N; SUN, L.-C; CHU, Y.-L; YU, R.-C; HSIEH, C.-W; HSU, H.-Y; HSU, F.-C; CHENG, K.-C. Bioactive compounds with anti-oxidative and anti-inflammatory activities of hop extracts. **Food Chemistry**. v. 330, p. 1-8. 2020.
- WU, J.-B; LIN, M.-L; CONG, X; LIU, H.-N; TAN, P.-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chem. Soc. Rev.** v. 47, p. 1822–1873. 2018.
- WU, L. C; HSU, H. W; CHEN, Y. C; CHIU, C. C; LIN, Y. I; HO, J. A. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. **Food Chemistry**. v. 95, p. 319–327. 2006.
- WUZHEN, C; DANDAN, L; HUIQI, Z; ZHENZHEN, W; JUNHONG, W; XIAO, L; YAN, X. Method for extracting natural red pigment from pitaya and application thereof. CN106009763A. Depósito: 25 mai 2016. Concessão: 12 out 2016.

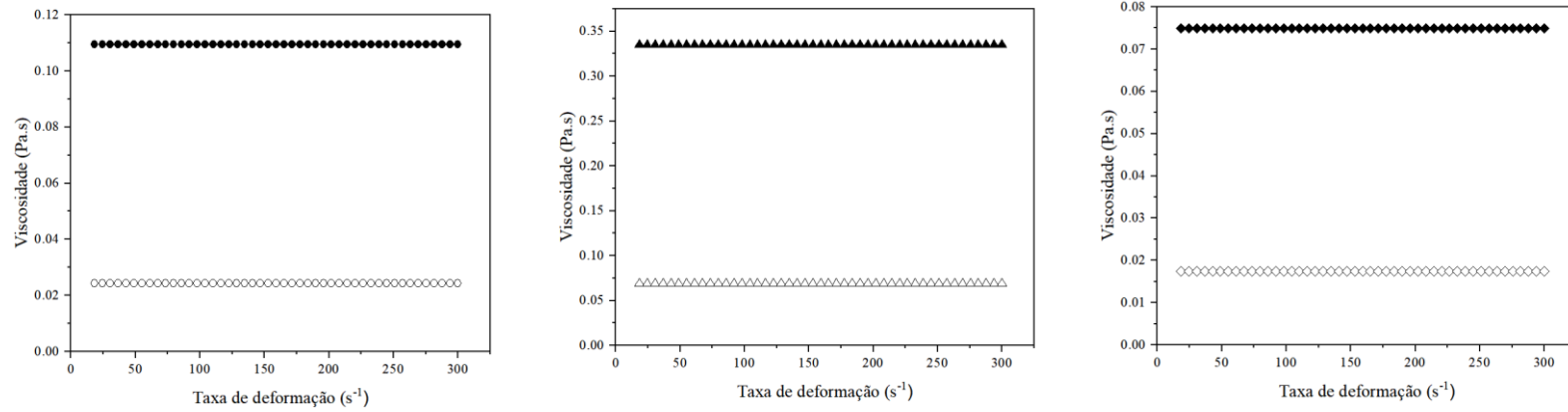
- XIA, ZHAO. Pitaya functional drink. Depositante: Zhao Xia. CN103416801A. Depósito: 23 mai. 2012. Concessão: 04 dez. 2013.
- XIANBIN, SHI; MENGLAN, WANG; XIAOLIN, SHI; XIAOLAN, WANG; RONGGUANG, XU. A kind of preparation method of red pitaya wine. Depositante: Zhuhai Billion People Community Agricultural Technology Co., Ltd. CN107779360A. Depósito: 08 dez. 2017. Concessão: 09 mar. 2018.
- XIANCUN, LIU. Pitaya pulp ice cream. Depositante: Liu Xiancun. CN102370040A. Depósito: 09 ago. 2010. Concessão: 14 mar. 2012.
- XIANLONG, ZHOU. Pitaya cake and making method thereof. Depositante: Zhou Xianlong. CN103583659A. Depósito: 28 nov. 2013. Concessão: 19 fev. 2014.
- XU, L; ZHANG, Y; WANG, L. Structure characteristics of a water-soluble polysaccharide purified from dragon fruit (*Hylocereus undatus*) pulp. **Carbohydrate Polymers**. v.146, p.224-230, 2016.
- XU, S; FAN, A; WANG, H; ZHANG, X; WANG, X. Raman-based Nanoscale Thermal Transport Characterization: A Critical Review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 154, p. 1-27. 2020.
- YUAN, C; CHU, K; LI, H; SU, L; YANG, K; WANG, Y; LI, X. In situ Raman and synchrotron X-ray diffraction study on crystallization of Choline chloride/Urea deep eutectic solvent under high pressure. **Chemical Physics Letters**. v. 661. p. 240–245. 2016.
- YUANYUAN, ZENG. Pitaya soft candy. Depositante: Zeng Yuanyuan. CN103598394A. Depósito: 18 nov. 2013. Concessão: 26 fev. 2014.
- YUE, Y; HUANG, Q; FU, Y; CHANG, J. A quick selection of natural deep eutectic solvents for the extraction of chlorogenic acid from herba artemisiae scopariae. **RSC Advances**. v.1621, p. 23403–23409. 2020.
- YU, GONG; YANGYANG, LIU; YUDAN, PENG; XIAOFANG, WANG; WEI, ZHOU; JIHUA, LI. A kind of extra dry red wine red pitaya wine and its brewing method. Depositante: Institute of Agricultural Products Processing, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences. CN108179088A. Depósito: 14 mar. 2018. Concessão: 19 jun. 2018.
- YUSOF, Y. A; MOHD SALLEH, F. S; CHIN, N. L; TALIB, R. A. The Drying and Tableting of Pitaya Powder. **Journal of Food Process Engineering**. 35(5), 763–771. 2011.

- ZAINAL-ABIDIN, M. H; HAYYAN, M; HAYYAN, A; JAYAKUMAR, N. S. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. **Analytica Chimica Acta**. v. 979, p. 1–23. 2017.
- ZAHRINA, I; NASIKIN, M; KRISANTI, E; MULIA, K. Deacidification of palm oil using betaine monohydrate-based natural deep eutectic solvents. **Food Chemistry**. v. 240, p. 490-495. 2018.
- ZEJUN, ZHOU. Pitaya jam. Depositante: Chengdu Xianshan Lingguo Family Farm. CN107668614A. Depósito: 20 nov. 2017. Concessão: 09 fev. 2018.
- ZHANG, Q; VIGIER, K. DE O; ROYER, S; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7108-7146. 2012.
- ZHENQING, YANG; LIDAN, LUO; QUNYAN, LIN; MINGLONG, LIN. Pitaya pancake and making method thereof. Depositante: Guangxi Mars Agriculture Technology Co., Ltd. CN106070431A. Depósito: 23 jun. 2016. Concessão: 09 nov. 2016.
- ZHU, J; YU, K; ZHU, Y; ZHU, R; YE, F; SONG, N; XU, Y. Physicochemical properties of deep eutectic solvents formed by choline chloride and phenolic compounds at T = (293.15 to 333.15) K: The influence of electronic effect of substitution group. **Journal of Molecular Liquids**, v. 232, p. 182–187. 2017.
- ZOHDI, N. K; AMID, M. Optimization of extraction of novel pectinase enzyme discovered in red pitaya (*Hylocereus Polyrhizus*) peel. **Molecules**. v. 18, p. 14366–14380. 2013.

## ANEXOS

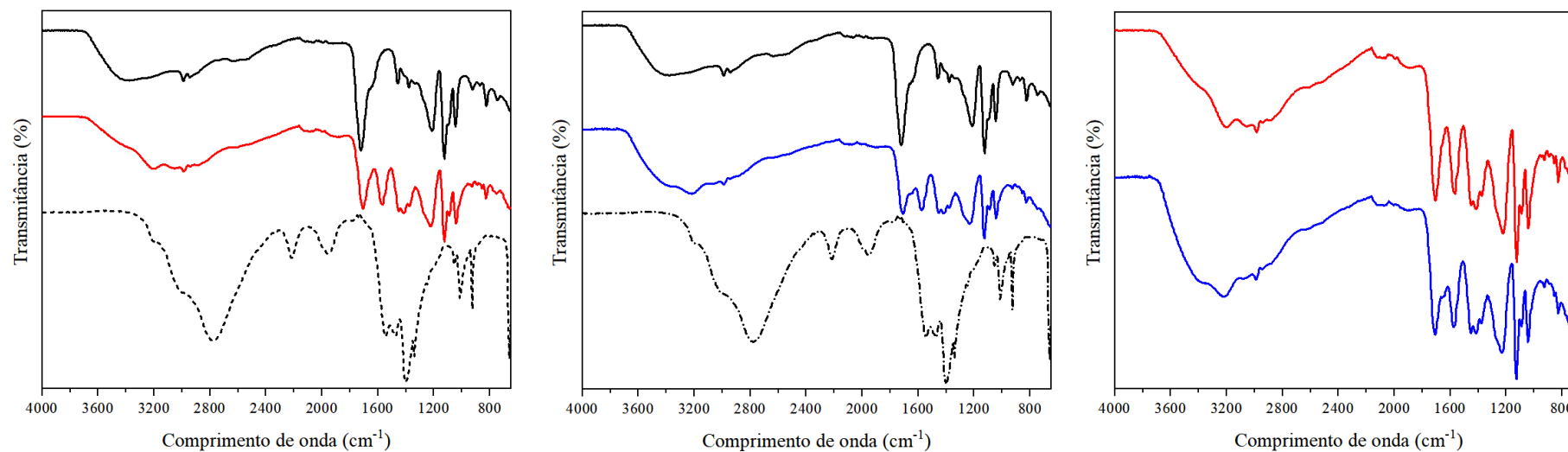
ANEXO 1 – GRÁFICOS COMPARATIVOS PARA O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS *NADES*

**Figura 1.1A** – Curvas de fluxo para os *NADES* ajustadas ao modelo de Newton a 40 °C. ácido láctico:acetato de amônio ● (sem água) ○ (com água); ácido láctico:acetato de sódio ▲ (sem água) △ (com água); ácido láctico:cloreto de colina ◆ (sem água) ◇ (com água).

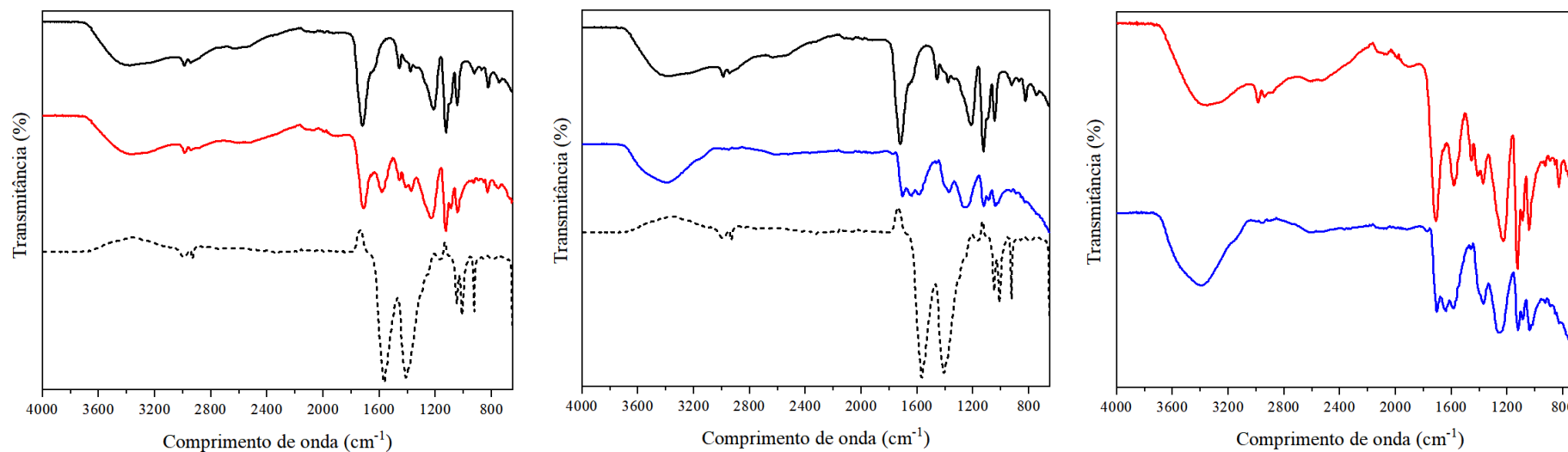


**Figura 1.2A** – Gráfico do perfil de viscosidade para os *NADES* a 40 °C. ácido láctico:acetato de amônio ● (sem água) ○ (com água); ácido láctico:acetato de sódio ▲ (sem água) △ (com água); ácido láctico:cloreto de colina ◆ (sem água) ◇ (com água).

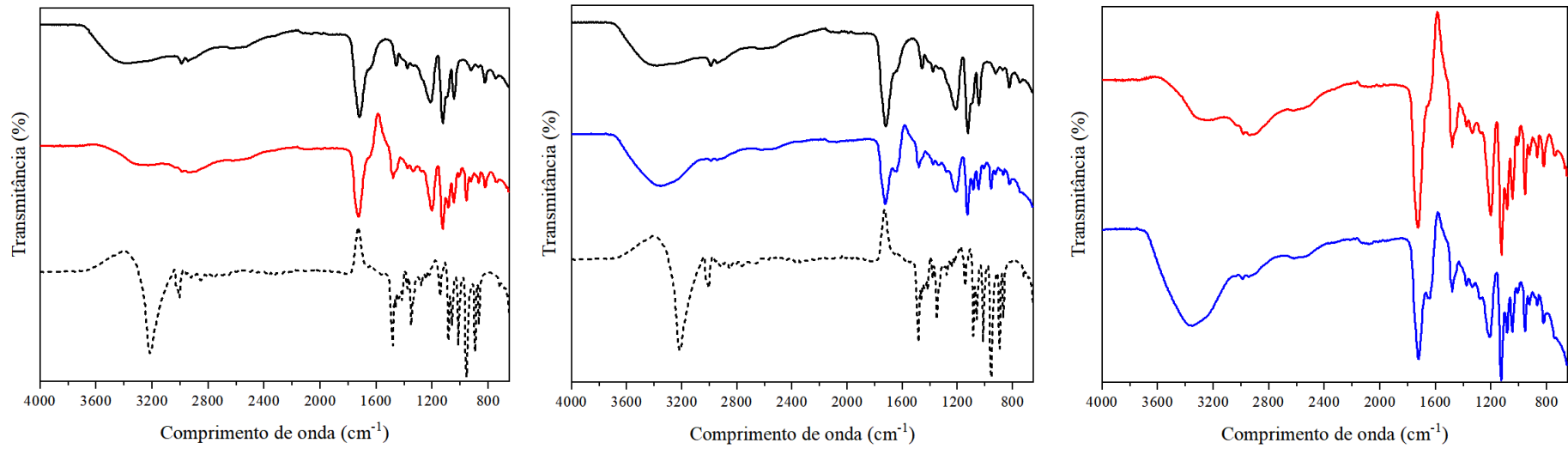


**ANEXO 2 – GRÁFICOS ESPECTRAIS *FTIR* DOS COMPONENTES INDIVIDUAIS E DOS NADES FORMADOS**

**Figura 2.1A** – Espectros (*FTIR*) dos componentes puros — ácido láctico, ---- acetato de amônio, — *NADES* sem água; — ácido láctico, --- acetato de amônio, — *NADES* com água; — *NADES* sem água, — *NADES* com água.

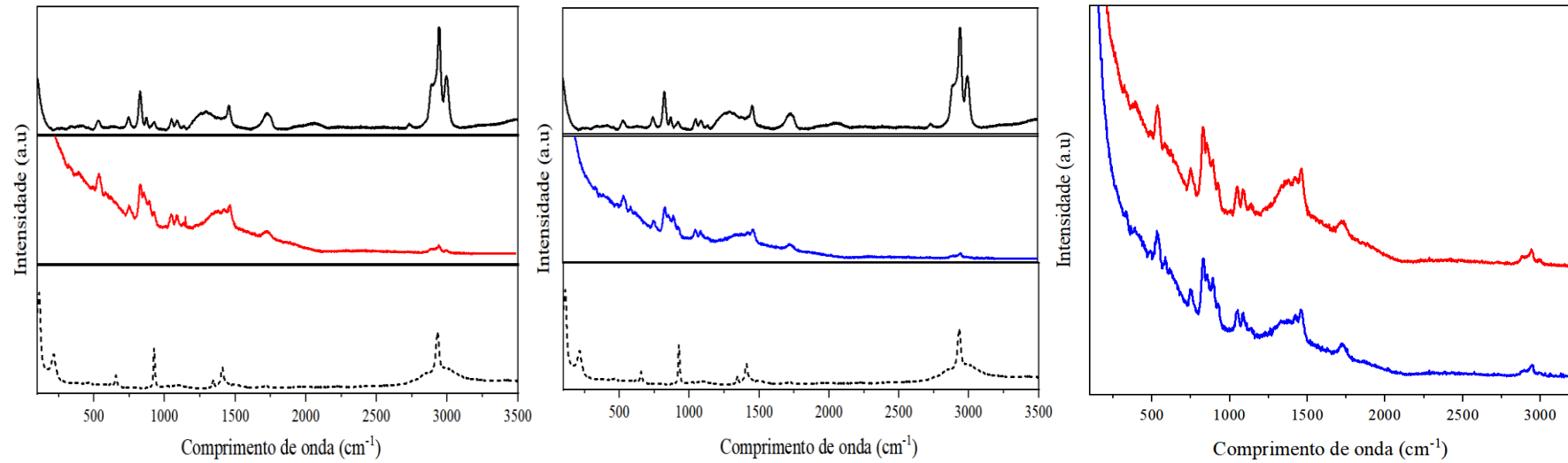


**Figura 2.2A** – Espectros (*FTIR*) dos componentes puros — ácido lático, ---- acetato de sódio, — *NADES* sem água; — ácido lático, --- acetato de sódio, — *NADES* com água; — *NADES* sem água, — *NADES* com água.

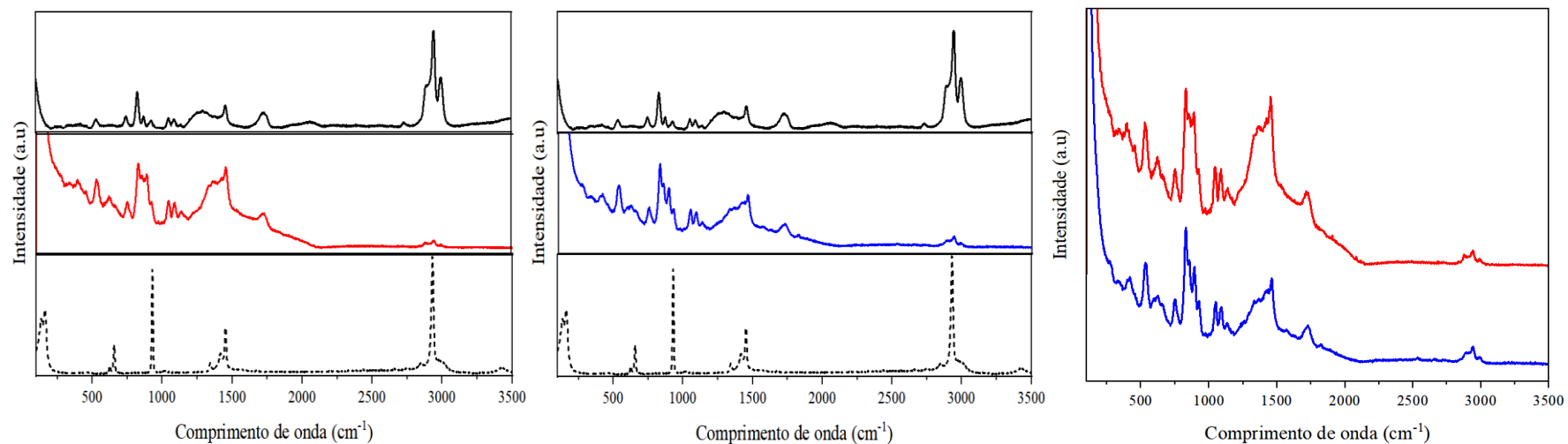


**Figura 2.3A** – Espectros (*FTIR*) dos componentes puros — ácido láctico, ---- cloreto de colina, — *NADES* sem água; — ácido láctico, --- cloreto de colina, — *NADES* com água; — *NADES* sem água, — *NADES* com água.

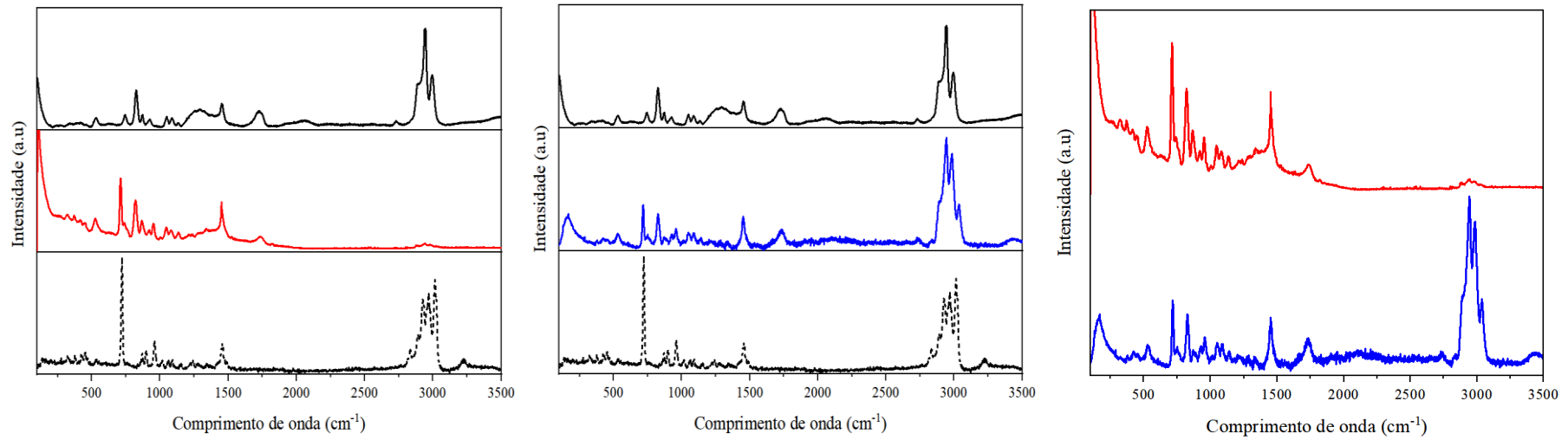
ANEXO 3 – GRÁFICOS ESPECTRAIS RAMAN DOS COMPONENTES INDIVIDUAIS E DOS NADES FORMADOS



**Figura 3.1A** – Espectros Raman dos componentes puros — ácido láctico, ---- acetato de amônio, — *NADES* sem água; — ácido láctico, --- acetato de amônio, — *NADES* com água; — *NADES* sem água, — *NADES* com água.



**Figura 3.2A** – Espectros Raman dos componentes puros — ácido láctico, ---- acetato de sódio, — NADES sem água; — ácido láctico, --- acetato de sódio, — NADES com água; — NADES sem água, — NADES com água.



**Figura 3.3A** – Espectros Raman dos componentes puros — ácido láctico, ---- cloreto de colina, — NADES sem água; — ácido láctico, --- cloreto de colina, — NADES com água; — NADES sem água, — NADES com água.

**ANEXO 4 – TESTES DE EXTRAÇÃO COM NADES**Tabela 1A - Testes realizados para extrações com *NADES*.

	Tipo de <i>Nades</i>	Amplitude	Tempo	Temperatura	Volume
Teste 1	Sem água	60	5 min	40 °C	20 mL
Teste 2	Sem água	70	5 min	40 °C	20 mL
Teste 3	Com água	70	5 min	40 °C	20 mL
Teste 4	Com água	70	10 min	40 °C	20 mL