

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos das matrizes vegetais (*Eryngium foetidum* L e *Talinum triangulare* Jacq. Willd) do bioma Amazônico utilizando solventes verdes

Adilson Ferreira Santos Filho

Belém / PA 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos das matrizes vegetais (*Eryngium foetidum* L e *Talinum triangulare* Jacq. Willd) do bioma Amazônico utilizando solventes verdes

Adilson Ferreira Santos Filho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como um dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues.

Belém / PA 2021

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)

F383e Ferreira, Adilson Santos Filho.

Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos das matrizes vegetais (Eryngium foetidum L e Talinum triangulare Jacq. Willd) do bioma Amazônico utilizando solventes verdes / Adilson Santos Filho Ferreira. — 2021. 108 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio da Cruz Rodrigues Manoel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2021.

 Ultrassom. 2. Química Verde. 3. Biomoléculas. 4. Compostos bioativos. 5. Atividade antioxidante. I. Título.

CDD 664.8009811

Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos das matrizes vegetais (*Eryngium foetidum* L e *Talinum triangulare* Jacq. Willd) do bioma Amazônico utilizando solventes verdes

Adilson Ferreira Santos Filho

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues
(FEA/ITEC/UFPA – Orientador)

Prof. Dr. José Otávio Carréra Silva Júnior
(PPGCF/UFPA – Membro externo)

Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro interno)

Prof. Dr.Raul Nunes de Carvalho Junior
(FEA/ITEC/UFPA – Suplente)

Prof. Dr. Alberdan da Silva Santos (Suplente)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de ter conseguido vencer mais uma etapa da minha vida em meio a um cenário de pandemia.

Aos meus pais Adilson Ferreira Santos e Regina Ceres Santos da Cruz e a minha família por me apoiar e dar força em cada momento da vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e de Alimentos, e o Capes pela Bolsa e incentivo nos estudos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues, por aceitar-me em seu grupo de pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, pelas contribuições para a realização desta pesquisa.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI) da Universidade Federal do Pará, pela amizade, ajuda e apoio. Em especial a Ivone, Joice e Dayala pela ajuda e parcerias nas análises e festas.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os parâmetros de extração de compostos bioativos (compostos fenólicos, flavonoides, carotenoides, clorofila, antocianinas, betalaínas e saponinas) e capacidade antioxidante (DPPH e FRAP) dos extratos ao utilizar o método de extração assistida por sonda de ultrassom com solventes verdes (etanol e oleína), nas amostras de folhas de chicória (Eryngium foetidum L.) e cariru (Talinum triangulare Jacq. Willd.). Foram avaliadas 5 fases de extrações, onde em cada fase se avaliou o efeito gerado individualmente de cada variável (concentração de etanol, proporção de mistura de etanol e oleína, amplitude do equipamento, temperatura e tempo de extração) nos compostos bioativos e capacidade antioxidante. Na1º fase de extração os resultados obtidos neste trabalho apresentaram-se com altos rendimentos de biomoléculas e capacidade antioxidante em relação aos teores reportados pela literatura. A concentração de 70% de etanol apresentou-se como a melhor faixa de extração para as amostras. Na 2º fase de extração a proporção de mistura de 1:3 de etanol: oleína se apresentou como melhor faixa para captura de compostos bioativos, tanto para as amostras de chicória e cariru. Na 3º fase de extração (amplitude do equipamento) ao varia de 50 a 80%, observouse que dependendo do composto de interesse pode se variar a amplitude utilizada, contudo, a amplitude de 70% apresentou o maior rendimento em relação aos compostos bioativos e capacidade antioxidante para a chicória e cariru. Em relação a 4º fase de extração (temperatura) possibilitou um aumento na captura dos compostos, sendo a faixa ideal de 30°C para cariru e 40° C para chicória. Na última fase de extração onde se avaliou o tempo de extração, constatou-se que para ambas as amostras o período de 15 minutos proporcionou altos rendimentos. Em relação a modelagem aplicada, pode-se destacar que o modelo cinético de transferência de massa apresenta a possibilidade em predizer os dados experimentais e conseguir prever valores de compostos bioativos com um limite de confiança de 99%. Ao avaliar a estabilidade oxidativa dos extratos, pode-se constatar que os compostos presentes nos extratos otimizados possibilitaram uma ação protetora, conseguindo prolongar o índice de estabilidade da oleína de 8 horas para 13,68 horas no caso do extrato do cariru e 12,79 horas para chicória.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the extraction parameters of bioactive compounds (phenolic compounds, flavonoids, carotenoids, chlorophyll, anthocyanins, betalains and saponins) and antioxidant capacity (DPPH and FRAP) of extracts using the probeassisted extraction method ultrasound with green solvents (ethanol and olein), in samples of chicória leaves (Eryngium foetidum L.) and cariru leaves (Talinum triangulare Jacq. Willd.). Five phases of extractions were evaluated, where in each phase the effect generated individually of each variable (ethanol concentration, proportion of ethanol and olein mixture, equipment range, temperature and extraction time) on bioactive compounds and antioxidant capacity were evaluated. In the 1st extraction phase, the results obtained in this presented work was high yields of biomolecules and antioxidant capacity in relation to the levels reported in the literature of chicória and cariru. The 70% ethanol concentration was the best extraction range for the samples. In the 2nd phase, the mixture ratio of 1:3 of ethanol: olein was the best range for capturing bioactive compounds for both samples. In the 3rd extraction phase (equipment range) when it varies from 50 to 80%, it was observed that depending on the compound of interest, the range used can vary, however, the range of 70% showed the highest yield in relation to bioactive compounds and antioxidant capacity for chicória and cariru. In relation to the 4th extraction phase (temperature) it allowed an increase in the capture of the compounds, being the ideal range of 30°C for cariru and 40°C for chicória. In the last extraction phase where the extraction time was evaluated, it was found that for both samples the period of 15 minutes provided high yields. Regarding the applied modeling, it can be highlighted that the kinetic model of mass transfer presents the possibility to predict the experimental data and to predict values of bioactive compounds with a confidence limit of 99%. By evaluating the oxidative stability of the extracts, it can be seen that the compounds present in the optimized extracts enabled a protective action, managing to extend the olein stability index from 8 hours to 13.68 hours in the case of cariru extract and 12.79 hours for chicory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Aspecto geral da chicória (<i>Eryngium foetidum</i> L.)	17
Figura 02 - Estrutura geral da planta (I); Corte horizontal da raiz (II); Flores (III).	19
Figura 03 - Diferentes estruturas de clorofila	21
Figura 04 – Estrutura de um polifenol	22
Figura 05 - Reação dos compostos fenológicos frente a espécies reativas de	
oxigênio	24
Figura 06 - Estrutura básica dos flavonoides	24
Figura 07 – Diferentes estruturas de flavonoides	25
Figura 08 – Estrutura do cátion Flavilium	26
Figura 09 - Estrutura química de algumas antocianinas	27
Figura 10 – Estrutura geral da betalaína onde I (estrutura variável representativa	
da betacianina ou betaxantina, dependendo dos resíduos R1 e R2) e II (porção	
de ácido betalâmico, presente em todas as moléculas)	29
Figura 11- Estrutura de algumas xantofilas e carotenos	31
Figura 12 - Mecanismos químicos dos carotenoides, onde (A) transferência de	
elétron, (B) abstração de hidrogênio, (C) reação de adição	33
Figura 13 - Estrutura das agliconas presentes em saponinas: (I) triterpênica; (II)	
esteroidal	35
Figura 14 – Esquema geral da extração por micro-ondas focalizado	40
Figura 15 – Princípio da ação da cavitação promovida pelo ultrassom	43
Figura 16 – Representação esquemática da utilização pela sonda ultrassônico.	44
Figura 17 – Folhas de chicória (<i>Eryngium foetidum</i> L.)	47
Figura 18 – Folhas de cariru (<i>Talinum triangulare</i> Jacq. Willd.)	48
Figura 19 – Esquema de realização dos extratos	49
Figura 20 – Analises realizadas por extração	50
Figura 21 - Avalição por meio do PCA da 1º fase de extração, onde A é a	
Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT	
(fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total) e ST (saponinas	
totais)	59
Figura 22 – Avalição por PCA da 2° fase de extração, onde A é a Chicória, B o	
Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT	

(flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides	
totais)	63
Figura 23 – Avalição por PCA da 3° fase de extração, onde A é a Chicória, B o	
Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT	
(flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides	
totais).	67
Figura 24 – Avalição por PCA da 4° fase de extração, onde A é a Chicória, B o	
Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT	
(flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides	
totais).	72
Figura 25 – Avalição por PCA da 5° fase de extração, onde A é a Chicória, B o	
Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT	
(flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides	
totais).	76
Figura 26 – Coloração do extrato, onde A é o extrato do cariru, B da chicória e	70
O a oleína pura.	78
Figura 27 – Curva de estabilidade oxidaditva dos extratos de chicória, cariru e	00
da oleína	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Classificação dos compostos fenólicos	23
Tabela 02 - Os 12 princípios da química verde	37
Tabela 03 – Extração de métodos convencionais de compostos bioativos	41
Tabela 04 Pagultados dos compostos bigativos de 1º face de extraçõe	5 7
Tabela 04 - Resultados dos compostos bioativos da 1º fase de extração	57
Tabela 05 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da	
1° fase de extração	58
Tabela 06 - Resultados dos compostos bioativos da 2º fase de extração da	
chicória e cariru	61
Tabela 07 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da	
2° fase de extração da chicória e cariru	62
Tabela 08- Resultados dos compostos bioativos da 3° fase de extração da	
chicória e cariru	65
Tabela 09 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da	
3° fase de extração da chicória e cariru	66
Tabela 10 - Resultados dos compostos bioativos da 4º fase de extração da	
chicória e cariru	69
Tabela 11 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da	
4° fase de extração da chicória e cariru	70
Tabela 12 - Resultados dos compostos bioativos da 5° fase de extração da	
chicória e cariru	73
Tabela 13- Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 5º	
fase de extração da chicória e cariru	74
Tabela 14 - Correlação de Pearson dos compostos bioativos e capacidade	
antioxidante da chicória	77
Tabela 15 – Correlação de Pearson dos compostos bioativos e capacidade	
antioxidante do cariru	77
Tabela 16 – Modelagem matemática dos compostos bioativos do cariru	80
Tabela 17 – Modelagem matemática dos compostos bioativos da chicória	80
Tabela 18 - Comparação da modelagem com os resultados encontrados da	
chicória	81

Tabela 19 - Comparação da modelagem com os resultados encontrados do	
cariru	81
Tabela 20 – Índice de estabilidade oxidativas	83

Sumário

1.		14
2.	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVOS GERAIS	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Eryngium foetidum L.	17
3.2	Talinum triangulare (Jacq.) Willd	18
3.3	COMPOSTOS BIOATIVOS	20
3.3.1	Clorofila	20
3.3.2	Compostos Fenólicos	22
3.3.3	Flavonoides	24
3.3.4	Antocianinas	26
3.3.5	Betalaínas	28
3.3.6	Carotenoides	30
3.3.7	Saponinas	34
3.4	QUÍMICA VERDE	36
3.5	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO	38
3.6	MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO	39
3.6.1	Extração assistida por ultrassom	42
3.7	SOLVENTES	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	MATÉRIA-PRIMA	47
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
4.3	EXTRAÇÃO NO ULTRASSOM	50
4.4	ANÁLISES REALIZADAS NO EXTRATO	51
4.4.1	Determinação de pH	51
4.4.2	Análise colorimétrica	51
4.4.3	Determinação de Fenólicos totais	51
4.4.4	Determinação de Flavonoides Totais	51
4.4.5	Determinação de Clorofila	52
4.4.6	Determinação de Antocianinas Totais	52

4.4.7	Determinação de Betalaínas Totais			
4.4.8	Determinação de Carotenoides			
4.4.9	Determinação de Saponinas Totais			
4.4.10	Capacidade antioxidante por DPPH			
4.4.11	Capacidade antioxidante por FRAP			
4.4.12	Estabilidade oxidativa (Rancimat)5			
4.5	MODELAGEM MATEMÁTICA 53			
4.6	ANALISE ESTATÍSTICA 55			
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO			
5.1	RESULTADOS PRELIMINARES			
5.2	REALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 57			
5.2.1	1° fase de extração: avaliação da concentração ideal de etanol 57			
500	2° fase de extração: avaliação da proporção da mistura de oleína			
5.2.2	e etanol	60		
5.2.3	3° fase de extração: avaliação amplitude do			
5.2.3	equipamento	64		
5.2.4	4° fase de extração: avaliação da temperatura de			
5.2.4	extração	68		
5.2.5	5° fase de extração: avaliação da cinética de			
5.2.5	extração	72		
5.3	MODELAGEM MATEMÁTICA	80		
5.4	ESTABILIDADE TÉRMICA DO EXTRATO	82		
6.	CONCLUSÃO			
7.	REFERÊNCIAS	87		

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma grande diversidade de matrizes vegetais. São matériasprimas que se destacam por apresentar componentes que fornecem nutrientes, como
fibras, minerais, compostos bioativos e capacidade antioxidante. Diante de tanta
biodiversidade que o Brasil pode oferecer, faz se necessária maior valorização dessas
matrizes ainda pouco caracterizados e explorados por pesquisadores. Ressalta-se
que o ampliamento dessas informações acerca das matrizes vegetais brasileiras
podem ajudar no processo de desenvolvimento de novos produtos ou
processamentos, resultando numa melhoria na alimentação, saúde da população e
tecnologia industrial (JUNIOR et al. 2014; COSTA et al., 2017).

A extração de compostos bioativos das matrizes vegetais tem sido realizado ao longo dos anos, com a finalidade de extrair dessas matrizes substâncias que podem ser usufruídas, sendo a utilização de solventes orgânicos aliada a métodos clássicos ou convencionais uma das formas mais utilizadas. Em virtude da praticidade de extração, os métodos clássicos podem ser aplicados em diferentes matrizes, nas quais a combinação da agitação, solvente e temperatura, facilita a transferência de compostos (SILVA, 2016; RAMIREZ et al., 2016; CARVALHO, BERGAMASCO e GOMES, 2018). Existem diversas técnicas clássicas (agitação, maceração, prensagem dentre outras) para extração de substâncias, onde proporcionam uma certa eficiência em extrair diversos compostos, contudo, estes métodos de extração apresentam desvantagens, tais como o alto consumo de energia, no processo de agitação, degradação de composto termolábeis e longo tempo de processamento (BARBA et al., 2016; NAFFATI et al., 2017).

Destaca-se que para viabilidade econômica de um processo é imprescindível trabalhar com métodos mais eficientes de extração, para isso, variáveis que afetam o rendimento do composto na extração precisam ser estabelecidas, como a temperatura, tempo, tipo de solvente e forma de extração, resultando na otimização da extração das biomoléculas desejadas (MINJARES et al, 2014).

Mediante a esse cenário novas formas de extração de biomoléculas já são utilizadas, são denominados de métodos não convencionais ou emergentes, esses tipos de extração se diferenciam pela eficiência no rendimento do composto desejado, sendo alguns desses métodos a extração por cavitação com pressão negativa,

extração por micro-ondas, fluidos pressurizados, extração com fluido supercrítico utilizando como solvente o dióxido de carbono ou água, dentre outros processos de extração que apesar do custo elevado dos equipamentos conseguem um rendimento maior quando comparadas a métodos clássicos para extração de biomoléculas, sendo os fenólicos, flavonoides e carotenoides mais analisados (ZHANG et al., 2015; LI et al., 2016; BASEGMEZ et al., 2017). No entanto, mediante a essas formas não convencionais de extração, destaca-se a extração assistida por ultrassom que apresenta um custo menor quando comparadas as demais não convencionais e alta eficiência na extração de diversas substancias (CORBIN et al., 2015; ESPADA et al., 2017; HUANG et al. 2017). Essa eficiência se baseia no fato da extração assistida por ultrassom consistir na utilização de ondas mecânicas em uma frequência acima do limiar da audição humana (maior que 20 KHz), onde as ondas são geradas através de um transdutor, que converte energia elétrica em energia mecânica. Dentre as vantagens apresentadas por este método frente aos métodos convencionais estão o menor tempo de processo, o consumo baixo de solvente e a alta reprodutibilidade dos ensaios, além de possibilitar altos rendimentos do analito desejado (CHEMAT et al., 2011; GHITESCU et al. 2015).

Contudo, não basta apenas utilizar métodos que garantam uma alta eficiência no processo de extração, deve-se observar os resíduos gerados pelos processamentos e os respectivos impactos ambientais gerados por esses tipos de protocolo de extração. Em virtude dessa dinâmica tem se desenvolvido cada vez mais as pesquisas voltadas para química verde, utilizando solventes que conciliem um alto rendimento da substancia desejada e uma baixa agressão ao meio ambiente. Diversos trabalhos já constatam a eficiência dos solventes verdes em relação aos solventes orgânico e a "não agressão" ao meio ambiente na utilização destes tipos de solventes (KO et al., 2014; GARCÍA et al., 2016; JIM et al., 2017).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os parâmetros de extração de compostos bioativos (compostos fenólicos, flavonoides, carotenoides, clorofila, antocianinas, betalaínas e saponinas) e capacidade antioxidante (DPPH e FRAP) dos extratos ao utilizar o método de extração assistida por sonda de ultrassom com solventes verdes (etanol e oleína), nas amostras de folhas de chicória (*Eryngium foetidum* L.) e cariru (*Talinum triangulare* Jacq. Willd.).

1. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a extração de compostos bioativos e avalição da capacidade antioxidante dos extratos obtidos por meio do ultrassom utilizando solventes verdes nas amostras Amazônicas das folhas de chicória (*Eryngium foetidum* L.) e cariru (*Talinum triangulare* Jacq. Willd.).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar por meio do teste estatístico da ANOVA as faixas de extração de compostos bioativos (compostos fenólicos, flavonoides, carotenoides, clorofila, antocianinas, betalaínas e saponinas), estudando as variáveis de tempo de extração, amplitude do ultrassom, concentração do etanol, temperatura e proporção oleína e etanol.
- Quantificar a capacidade antioxidante dos extratos obtidos por meio de dois protocolos, sendo DPPH e FRAP.
- Avaliar por meio da análise de componentes principais (PCA) as variações resultantes das diferentes variáveis para extração de compostos bioativos e capacidade antioxidante.
- Avaliar a estabilidade oxidativa da oleína nos extratos.
- Implementar um modelo matemático que consiga prever a concentração de compostos bioativos ao avaliar o tempo de extração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eryngium foetidum L.

A chicória (*Eryngium foetidum* L.), como mostra na figura 01, é conhecido por vários nomes, como coentro mexicano, erva espirituosa, coentrão, chicória da Amazônia dentre outros. É uma planta nativa da América Tropical e do Oeste das Índias, sendo muitas vezes usada como "remédio" ou em preparações alimentícias (DUKE, 2009).



Figura 01 – Aspecto geral da chicória (*Eryngium foetidum* L.).

A espécie pertence à família Umbelliferae é caracterizada pela disposição das folhas em roseta formando uma pequena touceira. As folhas são glabras, lanceolado-espatuladas ou oblongo-lanceoladas de 5 cm a 18 cm em comprimento, com 1,5 cm a 5 cm de largura (JOLY, 1975; KUEBAL e TUCKER, 1988; PADOCH e JONG, 1991).

Em relação a adaptação climática, as plantas da espécie *Eryngium foetidum* L. conseguem adapta-se a diferentes condições climáticas, podendo ser cultivada em regiões tropicais, temperadas e subtropicais, o que justifica a possibilidade de encontrar a planta em diversos países (VILLACHICA, 1996). Pesquisas de Morales (1995) e Ocampo e Valverde (2000) relatam que a planta é fácil de cultivar e dificilmente afetado por doenças e pragas.

Apesar do amplo uso desta planta na alimentação e como ingrediente no preparo de remédios caseiros, são insuficientes as informações na literatura relacionadas aos compostos bioativos presentes na espécie. A maioria dessas investigações está relacionado acerca dos óleos essenciais voláteis, onde quase

quarenta compostos foram identificados, no entanto, ainda falta informação sobre os constituintes ativos mais polares usados no desenvolvimento de produtos. Da mesma forma, apenas algumas das propriedades farmacológicas do extrato da planta foram investigadas in vitro ou in vivo (PAUL, SEAFORTH e TIKASINGH, 2011).

A planta apresenta um grande potencial a ser explorados, pois algumas pesquisas observaram notáveis resultados positivos frente a diversas situações, como hipertensão (NOUMI, HOUNGUE e LONTSI, 1999; DUKE, 2009), reumatismo (LEONTI, STICHER e HEINRICH, 2003), asma (ZAMORA-MARTINEZ, PASCUAL POLA, 1992), doenças oculares (ZHENG e XING, 2009), envenenamento (NDIP et al., 2007), doença venérea (DV) (HALBERSTEIN, 2005), diabetes (SEAFORTH, 1998), utilização como vermífugo (DUKE, 2009; LANS, 2007; ROBINEAU, 2007), inflamações (DAWILAI et al., 2013), convulsão (SIMON e SINGH, 1986), malária (ROUMY et al., 2007) e picadas de cobra (HOUGHTON e OSIBOGUN, 1993; COE e ANDERSON, 2005). Pesquisas de Uawonggul et al. (2006) mostraram que os extratos das plantas dificilmente eram eficazes quando testado à atividade contra lise celular de fibroblastos após tratamento com veneno de escorpião *Heterometrus laoticus*. Ressalta-se que estas alegações de propriedades medicinais ainda não foram comprovadas por ensaios clínicos em humanos.

3.2 Talinum triangulare (Jacq.) Willd

Talinum triangulare (Jacq.) Willd é uma planta, como mostra a figura 02, herbácea, a qual pode atingir de 20 a 40 cm de altura, sendo lisa e glabra. Apresenta uma raiz pivotante, tuberosa, folhas alternas sésseis, carnosas, de limbo obovado, gradualmente atenuado para a base (KISSMANN e GROTH, 1992).

Apresenta diversos nomes populares, sendo conhecido como "cariru" no Brasil. Pode se dizer que é uma cultura vegetal classificada como não convencional da família Talinaceae, anteriormente conhecida pela família Portulacaceae, sendo muito cultivado nas margens do rio Amazonas e consumido principalmente como alimento no norte do Brasil, especialmente nos estados do Pará e Amazonas, onde as folhas são apreciadas pelo sabor e pelo conteúdo nutritivo com várias alegações funcionais (PAULA et al., 2014; BRILHAUS et al., 2016). Apresenta uma boa adaptação quanto ao clima quente e úmido, e à baixa fertilidade do solo (FASUYI, 2007; AJA et al., 2010; ENETE; OKON, 2010).



Figura 02 - Estrutura geral da planta (I); Corte horizontal da raiz (II); Flores (III).

O cariru pode apresentar inúmeros benéficos ao consumo, pois é constituído de uma matriz como a presença de betalaínas (4.9 ± 0.131 mg/g), flavonoides (58,33 ± 9,00 mg/100 g) e taninos (1,09 ± 0,26 mg/100 g). Pesquisas de Aja et al. (2010) e Swarna et al. (2013), observaram uma boa capacidade antioxidante nos extratos de cariru. Segundo estudos de Andarwulan et al., (2010) revelaram um teor de 0,48 mg ácido gálico/g de compostos fenólicos e 7,4 µmol de trolox/g ao avaliar a capacidade antioxidante segundo o método de DPPH, além de que os extrato de *Talinum triangulare* obtiveram uma grande eficiência na inibição da peroxidação lipídica chegando a inibir 97,1%.

Xu et al., (2015) observaram possíveis propriedades funcionais dos carboidratos obtidos do *Talinum triangulare*, onde os resultados indicam que os polissacarídeos possuem efeito hipoglicêmico significativo, mas nenhum efeito hipolipidêmico significativo, desta forma o uso potencial de polissacarídeos como alimento funcional para o tratamento do diabetes mellitus tipo 2 (DM2).

3.3 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos são por definição biomoléculas que apresentam efeitos sobre um organismo vivo, tecido ou célula, podem ser encontrados tanto em matrizes vegetais como animais (DUARTE, CARVALHO e MIGUEL, 2016). Dentre esse grupo vasto de biomoléculas pode-se destacar as clorofilas, fenólicos, flavonoides, antocianinas, betalaínas, saponinas e carotenoides que desempenham inúmeras funções reportadas pela literatura (KAKKAR e BAIS, 2014; VALDÉS et al., 2015; CASAMENTI e STEFANI, 2017; ARENAS-CHAVES et al., 2018; POLTURAK e AHARONI, 2018; JIMENEZ-ESCOBAR et al., 2019; LI et al., 2019).

3.3.1 Clorofila

As clorofilas enquadram-se como pigmentos naturais, que se destaca por apresentar se como compostos mais abundantes nas plantas. São localizadas nos cloroplastos e podem ser encontradas em diversas partes dos tecidos vegetais, tendo como estrutura molecular complexos derivados da porfirina e com átomo central o magnésio, onde este composto caracteriza-se por ser uma estrutura macrocíclica assimétrica com instauração formada por quatro anéis de pirrol. A partir desses anéis pode-se numera de 1 a 4 ou de "a" a "d", segundo o sistema de numeração de Fisher (SCHOEFS, 2002; PRUŽINSKÁ *et al.*, 2005)

Nos vegetais superiores existem duas formas de clorofilas sendo a clorofila *a* e *b*, como mostra na figura 03, distribuídas de uma maneira geral da proporção de 3:1 (clorofila *a* e *b*). Pode se destaca a presença de clorofilas de outros tipos, em algas e bactérias fotossintéticas como clorofila *c* e *d* (SCHWARTZ e LORENZO, 1990; KRÄUTLER, 2003; ROCA *et al.*, 2004).

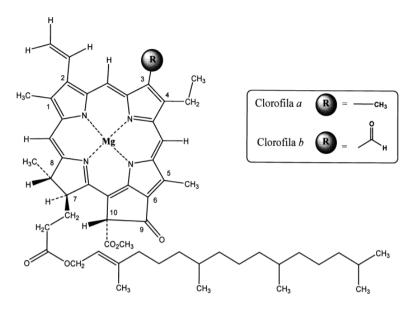


Figura 03 - Diferentes estruturas de clorofila.

Fonte: Kräutler, 2003.

As clorofilas são compostos muito sensíveis que facilmente se degradam por aquecimento, oxigênio e degradação química, onde pode gerar diversos compostos, porém dependendo da estrutura do composto implicará na facilidade ou dificuldade de gerar compostos de degradação, como é o caso da clorofila *b que* é mais estável que a clorofila a, em virtude do efeito de atrair elétrons exercido pelo seu grupo aldeído (GAUTHIER-JAQUES et al., 2001; SCHOEFS, 2002; FUNAMOTO et al., 2002; FURTADO, 2003).

Pode-se dizer que a função primordial da clorofila é a realização da fotossíntese, que consiste no processo de conversão da energia luminosa solar em energia química, na forma de dois produtos ricos em energia o NADPH e ATP, desta forma, são formados carboidratos e outras substancias orgânicas a partir do dióxido de carbono e água, com liberação de oxigênio (GROSS, 1991). No entanto, pesquisas mais atuais destacam outras possíveis propriedades das clorofilas no organismo humano, como os estudos de Li et al., (2019) onde ao extrair a clorofila com etanol por maceração, obtiveram resultados que sugerem que um extrato de espinafre rico em clorofila é eficaz na supressão da obesidade induzida por dieta rica em gordura. A redução do ganho de peso corporal foi associada à manutenção da diversidade da microbiota intestinal e à supressão da disbiose induzida por dieta rica em gordura. A população diversificada de bactérias correlacionadas com a obesidade e o aumento da diversidade microbiana intestinal pelo extrato de espinafre rico em clorofila pode ser o mecanismo compartilhado para melhorar a saúde gastrointestinal e,

eventualmente, mediar seus efeitos benéficos no hospedeiro. Desta forma, o extrato rico em clorofila pode ter aplicações potenciais na prevenção da obesidade e síndrome metabólica. Além de outros estudos indicarem possíveis atividades biológicas atribuídas a derivados de clorofila, os quais consistentes em prevenção do câncer, incluem atividade antioxidante e antimutagênica, aprisionamento de mutagênicos, modulação metabolismo xenobiótico e indução de apoptose (EGNER et al., 2001; EGNER et al., 2003; FERRUZZI e BLAKESLEE, 2007).

3.3.2 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são representantes de um dos mais numerosos grupos de substâncias do reino do vegetal, apresentando mais de 10.000 compostos atualmente identificados, que incluem desde estruturas moleculares simples até moléculas altamente polimerizadas. Também chamados de polifenóis, apresentam como estrutura básica um anel aromático com uma ou mais hidroxilas, incluindo os grupos funcionais, como mostra a figura 04 (BRAVO, 1998; LEE, 2000; ANGELO e JORGE, 2007; EFRAIM, ALVES e JARDIM, 2011).

Figura 04 – Estrutura de um polifenol.

Estes compostos apresentam diversas formas de classificação, algumas delas é uma subdivisão em três grupos principais sendo os flavonoides, os ácidos fenólicos, e os taninos. Outra possível forma de divisão é em compostos solúveis em água (ácidos fenólicos, flavonoides e quinonas) e compostos insolúveis em água (taninos condensados e ligninas) (KING e YOUNG, 1999; COS et al., 2003; RISPAIL, MORRIS e WEBB, 2005).

A diversidade estrutural dos compostos fenólicos deve se à grande variedade de combinações que acontece na natureza e os compostos resultantes são chamados de polifenóis, como mostra na tabela 01.

Tabela 01 - Classificação dos compostos fenólicos

Classe	Estrutura		
Fenólicos simples	C6		
Ácidos fenólicos e compostos relacionados	C6-C1		
Ácidos cinâmico, aldeídos cinamilo e álcoois cinamilo	C6-C2		
Cumarinas, isocumarinas e cromonas	C6-C3		
Chalconas, aurones, dihidrocalcolonas	C6-C3		
Antocianidinas	C15		
Antocianinas	C15		
Biflavonils	C15 C30		
Benzofenonas, xantonas, estilbenos	C6-C1-C6, -C6-C2-C6		
Quinonas	C6, C10, C14		
Betacianinas	C18		
Dímeros ou oligômeros	Lignanas, Neolignanas		
Polímeros	Ligninas		
Oligómeros ou polímeros	Taninos		
Polímeros	Flobafenos		

Fonte: Vermerris e Nicholson (2008).

Os compostos fenólicos apresentam vários benefícios, como, prevenir alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares, neurológicas, apresentando também potencial como agente antibiótico, antialérgico, anti-inflamatório, proteção fotoquímica e capacidade antioxidante (GROSSI et al., 2013; LUCCARINI et al., 2014; ROSILLO et al., 2014; COCCIA et al., 2016; SANTANGELO et al., 2016; CASAMENTI e STEFANI, 2017).

Em relação capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está interligada com a ressonância do anel aromático, onde o grupo hidroxila cede um átomo hidrogênio ao radical livre e, então, o radical antioxidante formado é estabilizado pela ressonância do anel aromático (Figura 05) (MORENO et al., 2019).

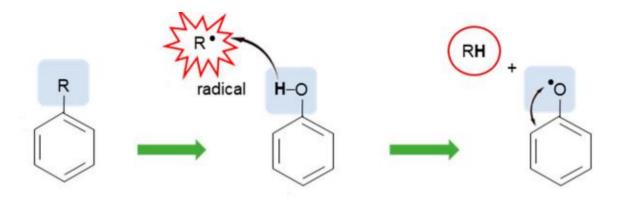


Figura 05 – Reação dos compostos fenólicos frente a espécies reativas de oxigênio. Fonte: Rungratanawanich et al., (2018).

Assim sendo, um composto fenólico é capaz de inativar pelo menos dois radicais livres: o primeiro é inativado quando o antioxidante reage com o radical alcóxi ou peróxido e o segundo quando o radical antioxidante reage na etapa de terminação com outro radical gerando um composto sem radicais. Porém, alguns antioxidantes fenólicos são capazes de inativar mais de um radical livre. Isso ocorre quando o composto possui outro átomo de hidrogênio que também pode ser doado, como é o caso de muitos flavonoides (RUSCONI e CONTI, 2010; EFRAIM, ALVES e JARDIM, 2011).

3.3.3 Flavonoides

Flavonoides são compostos fenólicos de ocorrência natural numerosamente presentes em diversas matrizes vegetais, apresentando uma estrutura caracterizada por um grupo cromóforo, benzopirano, ligado a um anel aromático, como mostra na figura 06.

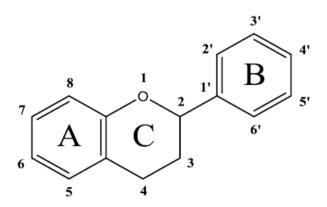


Figura 06 - Estrutura básica dos flavonoides.

Pesquisas revelam que mais de 8000 tipos de flavonoides já foram encontrados, sendo divididos em vários grupos como, flavonóis, flavonas, catequinas, flavanonas, antocianinas e chalconas, esse fato é resultado das variações na substituição do anel C, além de substituições dos anéis A e B originando diferentes compostos dentro de cada classe de flavonoides, como mostra a figura 07 (KUMAR et al., 2011; CHUA, 2013).

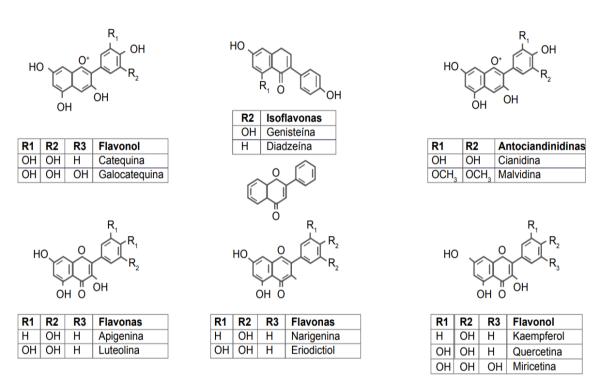


Figura 07- Diferentes estruturas de flavonoides.

Fonte: Gutiérrez-Venegas (2018)

São amplamente estudados, em virtude de apresentar inúmeras atividades biológicas que conferem efeitos benéficos à saúde humana, dentre esses benefícios pode-se citar estudos que mostram uma relação inversa entre quantidade ingerida de flavonoides e doenças cardiovasculares (onde consumo de flavonoides pode prevenir a disfunção endotelial através de um processo de vaso relaxamento que leva à diminuição da pressão arterial), reduz o risco de acidentes coronários, regula as vias de sinalização intracelular, a expressão gênica, atividade antioxidante e ação anti-inflamatória (RODRIGUES et al., 2015; SOUSA et al., 2015; ARENAS-CHAVES et al., 2018).

Boa parte desses benefícios gerados pelos flavonoides é virtude de apresentarem ação inibidora ou de retardamento das reações de diversas espécies oxidantes, como anião superóxido (O₂-), radicais hidroxil e peroxi. De uma forma geral, a atividade antioxidante está relacionada com a estrutura química dos flavonoides, pois dependendo do número de substituintes hidroxil que apresenta na constituição da molécula irá afetar a capacidade da substancia, onde quanto maior for o número desses substituintes maior será a atividade antioxidante. Exemplos que se destacam são as flavonas e as catequinas que apresentam uma maior capacidade protetora contra espécies de radicais livres que são produzidos durante o metabolismo normal do oxigénio (HAVSTEEN, 2002; TAPAS et al., 2008; SANDHAR et al., 2011).

3.3.4 Antocianinas

Antocianinas são classificadas quimicamente como flavonoides e são responsáveis pela coloração encontrada em diversas matrizes vegetais proporcionando cores como rosa, laranja, vermelha, violeta e azul nos vegetais, frutas, flores e em folhas (McGHIE et al., 2006; JING e GIUSTI, 2007).

Destaca-se a estrutura geral das antocianinas que é uma derivação do cátion flavilium (como mostra a figura 08), sendo formado de dois anéis aromáticos ligados por uma unidade de três carbonos, condensado por um oxigênio (MALACRIDA e MOTTA, 2006).

$$R_{\bullet}$$
 R_{\bullet}
 R_{\bullet}
 R_{\bullet}

Figura 08 – Estrutura do cátion Flavilium.

Na natureza, as antocianinas normalmente ocorrem na forma heteroglicosídica, sendo uma aglicona (antocianidina), um grupo de açúcares e, frequentemente, um grupo de ácidos orgânicos, como mostra a figura 09.

R	Antocianina	Grupo R	Grupo R'	Grupo R"
.он	Cianidina 3-glicosídeo	OH	Н	glicose
⊕	Cianidina 3-galactosídeo	OH	Н	galactose
HO	Cianidina 3-rutinosídeo	OH	Н	rutinose
R'	Delfinidina 3-glicosídeo	OH	OH	glicose
OR"	Pelargonidina 3-glicosídeo	Н	Н	glicose
он	Malvidina 3- glicosídeo	OCH ₃	OCH ₃	glicose
	Peonidina 3-glicosídeo	OCH₃	Н	glicose

Figura 09 - Estrutura química de algumas antocianinas.

Fonte: Yi et al., (2010).

Uma das funções desempenhadas pelas antocianinas em flores e frutas é a capacidade de atrair agentes polinizadores e dispersores de sementes, por meio da atração da cor, além de proteger diversos tecidos da planta de estresses oxidativos, desta forma, agindo como filtro das radiações ultravioletas nas folhas. (MALACRIDA e MOTTA, 2006). Outra possível utilização destes compostos é decorrente do uso como corante na indústria alimentícia (KRAFT et al., 2005; ISLAM, 2006).

No entanto, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas, a fim de verificar o consumo de antocianinas e as possíveis propriedades funcionais, como estudos in vitro e in vivo de Chang et al., (2006) onde utilizou um extrato de flor de *Hibiscus sabdariffa*, sendo extraído com metanol acidificado e observaram que as antocianinas podem diminuir o estresse oxidativo decorrente do processo aterosclerótico. Diversos mecanismos podem estar envolvidos nesse processo para justificar a eficiência deste composto, como a capacidade das antocianinas de inibir ou retardar a oxidação do LDL e reduzir a injúria oxidativa das células endoteliais vasculares (Yi et al., 2010).

Zhang et al. (2005), avaliaram o efeito inibitório no crescimento de células cancerígenas de diferentes linhagens, usando cinco tipos de antocianidinas (cianidina, delfinidina, pelargonidina, petunidina e malvidina) e quatro antocianinas (cianidina-3-glicose, cianidina-3-galactose, delfinidina-3-galactose e pelargonidina-3-galactose), onde a malvidina e a pelargonidina inibiram, mais de 60%, o desenvolvimento de células cancerígenas da mama, pulmão, cólon e estômago. Além de constatar que pelargonidina reduziu em 34% células cancerígenas do sistema nervoso central, enquanto que a malvidina obteve uma redução de 40,5%.

Mais estudos indicam que o consumo de antocianinas apresenta um efeito benéfico, em virtude das substancias delfinidina, malvidina e glicosídeos de petunidina apresentarem ação antioxidante e propriedades anti-inflamatórias (MASELLA et al. 2012; KAKKAR e BAIS, 2014).

3.3.5 Betalaínas

As betalaínas são pigmentos que podem apresentar uma coloração variada sendo de amarelo, alaranjado, vermelho ou violeta, encontrados num número limitado de espécies vegetais da ordem *Caryophyllales*, reportados pela literatura. Estas substâncias podem ser encontradas nos vacúolos das células. São substancias derivadas do aminoácido tirosina, são solúveis em água e relativamente estáveis em vários valores de pH, em virtude da natureza ácida devido à presença de vários grupos carboxílicos (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ E PAREDES-LÓPEZ, 2000; TANAKA, SASAKI E OHMIYA, 2008; AZEREDO, 2009; KHAN, 2016; POLTURAK e AHARONI, 2018).

A literatura já reporta que dependendo da amostra estudada pode apresentar antocianinas ou betalaínas, onde algumas betalaínas se tornaram bem conhecidas decorrente das pesquisas realizadas, apresentando uma estrutura básica sendo que no R1 e R2 podem conter hidrogénio ou um substituinte aromático, como mostra Figura 10. Todavia, as betalaínas são divididas em dois grupos com diferenças estruturais, as betacianinas que se caracterizam por apresentar cor vermelho/violeta e com um máximo de absorção de 535-538 nm, que se ramificam em quatro grupos sendo eles a betanina, gonfrerina, amarantina e boungavilia, enquanto que o segundo grupo se caracteriza pelas betaxantinas de coloração amarela, onde podem ser encontradas nas mais diversas matrizes vegetais e algumas literaturas reportam a presença em fungos, tais como *Amanita*, *Hygrocybe* e *Hygrosporus*, que absorvem radiação visível na faixa de 476-600 nm com um máximo de 537 nm (SCHOEFS, 2004; KHAN, 2016).

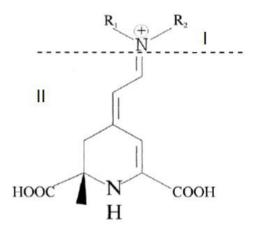


Figura 10 – Estrutura geral da betalaína onde I (estrutura variável representativa da betacianina ou betaxantina, dependendo dos resíduos R1 e R2) e II (porção de ácido betalâmico, presente em todas as moléculas).

Fonte: Azeredo (2009).

Em termos de função as betalaínas podem desempenhar diferentes funções dependendo do contexto, onde na ecológica, as betalaínas são importantes na atração de polinizadores e frugívoros para fertilização e dispersão de sementes, uma vez que estão contidas nas plantas e apresentam cores atrativas. Além desse fato pode-se citar a ação dessas substancias na suplementação de dietéticos, na indústria alimentar (sobremesas, produtos lácteos e carnes), como corante natural, biossensor químico, entre outras aplicações (AZEREDO, 2009; CELLI e BROOKS, 2017; POLTURAK e AHARONI, 2018).

No entanto, assim como os demais compostos (flavonoides, antocianinas e fenólicos) as betalaínas tem ganhando mais estudos quanto as propriedades biológicas, conforme as pesquisas de Khan (2016), onde as betalaínas (betanina e indicaxantina) apresentam funções protetoras das partículas de LDL ("*low density lipoproteins*") em relação a oxidação, diferentemente do que se constatou com a vitamina E e o β-caroteno, quando 8 voluntários ingeriram 500 g de fruta de *Opuntia ficus-indica*.

Segundos os estudos de Rahimi et al. (2019), observaram que a suplementação com betalaínas promoveu efeitos favoráveis contra a doença arterial coronariana, onde o tratamento com os suplementos resultou na elevação do gene SIRT1 (2,69 e 2,78 vezes para os suplementos ricos em betalaína e betaciananina, respectivamente) bem como nos níveis de proteínas (2,07 e 2,23 vezes nos suplementos ricos em

betalaína e betaciananina, respectivamente) e também a redução dos níveis de expressão do gene LOX1 (0,67 e 0,63 vezes para os suplementos ricos em betalaína e betaciananina, respectivamente), ou seja, as betalaínas podem ser alternativas promissoras para suplementar terapias em doenças associadas ao estresse oxidativo, inflamação e envelhecimento.

Além das pesquisas sobre as betalaínas, tem-se observado que os produtos de degradação desses compostos têm apresentado funções bioativas interessantes ao organismo, como observado por estudos de Wootton-Beard et al. (2014) que constatou um efeito benéfico no elevado teor de neobetanina (um produto da degradação da betanina) nos sucos de beterraba, resultando numa diminuição a resposta pós-prandial à insulina e glicose.

No entanto, alguns autores observaram que o efeito positivo das betalaínas depende da estrutura, onde nas betaxantinas tendo um aumento do número de resíduos –hidroxi e –imino na estrutura básica do pigmento, há uma maior capacidade para eliminar os radicais livres, enquanto que nas betacianinas a capacidade antioxidante descresse com o grau de glucosilação da molécula e potencializa com o grau de acilação (VOLP, RENHE e STRINGUETA, 2009).

3.3.6 Carotenoides

Os carotenoides são um dos grupos de pigmentos lipossolúveis naturais com aproximadamente 700 representantes, que propiciam diferentes colorações aos alimentos, tendo uma variação de cores desde amareladas, laranja e vermelho com exceção dos carotenoides fitoeno e fitoflueno que são incolores (MALDONADE, SCAMPARINI E RODRIGUEZ-AMAYA, 2008; SIES e STAHL, 2004). São tetraterpenos (C40), gerados a partir de unidades de isopreno, o isopentenil pirofosfato (IPP) e seu isômero dimetilalil difosfato (DMAPP), cada um contendo cinco átomos de carbono (C5) (RODRÍGUEZ-CONCEPCI e BORONAT, 2002; GHARIBZAHEDI et al., 2013; NISAR et al, 2015).

A presença de carotenoides na natureza é muito vasta, em virtude de poderem ser encontrados em vários seres vivos, desde microrganismos, vegetais e até animais. Dentre algumas espécies de bactérias, fungos, algas e plantas superiores são capazes de produzir estes pigmentos, enquanto que em animais já se tem reportado

pela literatura os crustáceos (camarão, lagosta, siri), aves (flamingo) e peixes (truta e salmão), sendo acumulados no organismo por meio da alimentação (FONTANA et al., 2000; VALDUGA et al., 2009; MULDERS et al., 2014).

Os carotenoides podem ser divididos em dois grandes grupos, sendo eles os carotenos e as xantofilas, como mostra a figura 11. A classe das xantofilas que compreendem os derivados oxigenados dos carotenos, cujos grupos são: hidroxila (β-criptoxantina), ceto (cantaxantina), epóxido (violaxantina) e aldeído (β-citraurina), enquanto que a classe de carotenos se caracteriza pela presença de uma cadeia hidrocarbônica linear ou ciclizada em um ou nos dois terminais da molécula (JIN et al., 2003; HANNOUFA e HOSSAIN, 2012; CAROCHO e FERREIRA, 2013).

Xantofilas OH Zeaxantina HO OH July Anti Criptoxantina HO Astaxantina

Carotenos

Figura 11- Estrutura de algumas xantofilas e carotenos.

De uma forma geral os carotenoides podem apresentar diversas funções, onde dependendo da estrutura química influenciará o grau de atividade. Dentre essas atividades pode-se citar proteção contra radicais livres, danos oxidativos ao colesterol LDL, peroxidação lipídica, proteção contra oxidação dos ácidos graxos polinisaturados essenciais e proteção contra os efeitos da luz UV em membranas celulares, células e tecidos (NDAYISHIMIYE e CHUN, 2017; ZEB e IMRAN, 2019; JIMENEZ-ESCOBAR et al., 2019).

A literatura cada vez mais está se atualizando em relação a ação antioxidante dos carotenoides, em relação a diversas espécies reativas de oxigênio (superóxido, radical peridroxil, peróxido de hidrogênio, radical hidroxila, radical alcoxil, radical peroxil dentre outros), onde em decorrência das atividades celulares e do metabolismo do oxigênio, resulta na produção de espécies reativas, que em altas concentrações afetam o equilíbrio do sistema, resultando em diversos processos mutagênicos, carcinogênicos e de envelhecimento. Porém dependendo da estrutura do carotenoide terá uma diferença em relação a capacidade antioxidante, contudo sabe-se que podem atuar em dois mecanismos sendo eles o físico ou químico.

Na ação física o qual se envolve na transferência de energia, resulta na dissipação da energia de excitação absorvida de outra molécula, por meio de interações rotacionais e vibracionais que regeneram a molécula original de

carotenoide, enquanto que ação química (figura 12) se relaciona com as espécies reativas podendo ter diversas ações, como abstração de hidrogênio (retirada de uma molécula de hidrogênio do carotenoide para o radical, resultando em um radical neutro), adição (ocorre a adição de um radical a molécula de carotenoide, gerando um radical aduto) e transferência de elétron (radicais com grande potencial redox retiram um elétron do carotenoide, oxidando-o e gerando o radical cátion) (HALLIWELL, 2007; MORGANTI, 2009; RAMEL et al, 2012; CAROCHO e FERREIRA, 2013).

Figura 12 - Mecanismos químicos dos carotenoides, onde (A) transferência de elétron, (B) abstração de hidrogênio, (C) reação de adição.

Fonte: Adaptado de El-Agamey et al., (2004).

Além das interações com as espécies reativas de oxigênio, conforme comentadas acima, pode-se destacar a ação de carotenoides "polares", como violaxantina e zeanxantina na modificação da permeabilidade de bicamadas lipídicas, resultando na diminuição da difusão de espécies reativas de oxigênio, consequentemente, reduzindo os efeitos deletérios como observado por estudos de Subczynski, Markowska e Sielewiesiuk (1991). Resultados similares ao de Subczynski, Markowska e Sielewiesiuk (1991) foram encontrados por Widomska, Welc e Gruszecki (2019) ao trabalhar com a zeanxantina e β-caroteno.

Outra propriedade muito estudada dos carotenoides é a presença da atividade provitamina A, pois o corpo humano não é capaz de sintetizar este composto sendo necessário a ingestão por meio dos alimentos. A ingestão da provitamina A favorece diversas propriedades extremamente importante para o funcionamento da visão, desenvolvimento embrionário, proteção do organismo contra estresse oxidativo e do sistema imune, além de outras propriedades, onde apenas os carotenoides que possuírem uma estrutura de no mínimo 11 carbonos, anel β não substituído e duplas ligações conjugadas podem apresentar essa atividade provitamina A. Exemplos de

carotenoides com provitamina A são as estruturas do α - caroteno, β -caroteno, γ -caroteno, β -criptoxantina e α - criptoxantina, tendo um destaque especial para o β -caroteno, pois é o único que pode fornecer duas moléculas de retinol quando ingerido (SOUZA e BOAS, 2002; AMBRÓSIO, CAMPOS e FARO, 2006; RAMALHO, 2010; JOHANSSON et al., 2014).

3.3.7 Saponinas

Quimicamente, as saponinas formão um grande grupo de glicosídeos contendo cadeias de açúcares ligados à aglicona, onde a massa molecular pode variar de 600 a 2000 Da (Dalton). As sapogeninas ou também conhecidas como agliconas, constituem a fração apolar da molécula e podem ser classificadas em grupos triterpênica (C 30) ou esteroidal (C 27), ligados a uma ou mais cadeias de açúcares, como mostra a figura 13, ou em relação ao caráter ácido, básico ou neutro da molécula, onde o caráter ácido é decorrente da presença de grupamento carboxila na cadeia de açúcares ou na aglicona, enquanto que o caráter básico é proveniente do nitrogênio, que pode se expressar de uma forma geral em uma amina secundária ou terciária, como nos glicosídeos nitrogenados esteroidais (SIEDENTOPP, 2008; OLESZEK e HAMED, 2010).

Por fim, outra classificação das saponinas é decorrente ao número de cadeias de açúcares ligados as sapogeninas. Desta forma, saponinas monodesmosídicas apresentam uma cadeia de açúcares ligada a fração sapogenina, enquanto as saponinas bidesmosídicas são constituídas de duas cadeias de açúcares, tendo de uma forma geral a ligação éter na hidroxila em C-3 e a outra com ligação éster (WINA et al., 2005; GUÇLU-USTUNDAG, BALSEVICH e MAZZA, 2007).

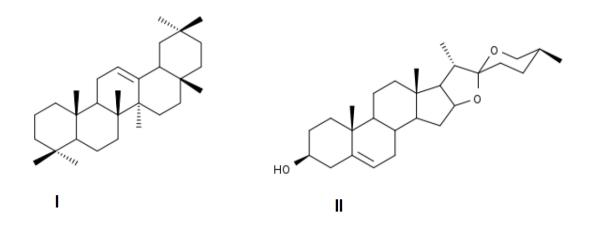


Figura 13 - Estrutura das agliconas presentes em saponinas: (I) triterpênica; (II) esteroidal.

Fonte: Balsevich e Mazza (2007)

Destaca-se que as saponinas triterpênicas são encontradas em grandes quantidades, em plantas dicotiledôneas, enquanto que as saponinas esteroidais são encontradas principalmente em monocotiledôneas. Estudos indicam que esse cenário é decorrente em função do número de grupos funcionais (-CH3, -OH, -COOH,) que podem estar presentes nas sapogeninas, resultando em uma grande variedade de saponinas, em virtude das diversas composições, ramificações, número e tipo de substituição dos açúcares ligados às sapogeninas (OLESZEK, 2002; SPARG *et al.*, 2004; GUÇLU-USTUNDAG, BALSEVICH e MAZZA, 2007; VALDÉS et al., 2015).

As saponinas podem ser encontradas em diversas matrizes vegetais, possuem capacidade de solubilizar em água, apresentam propriedades tenso ativas e hemolíticas, ambas atribuídas as características estruturais da molécula que proporciona uma capacidade variada de formar complexos com os constituintes das membranas plasmáticas, conferindo assim, diversas atividades biológicas. Esses metabólitos secundários, também podem exercer uma ampla atividade biológica e farmacológica, tendo como destaque o efeito, contra insetos, antiprotozoário, antiviral, citotóxico anti-inflamatório, anti-tricomonas, plaquetas e bronquolítico (SIMÕES, 2002; BESSA et al., 2013; VALDÉS et al., 2015)

As saponinas apresentam diversas funções no metabolismo das plantas, onde podem ser consideradas parte dos sistemas de defesa, isso ocorre por meio do comportamento anfifílico destes compostos e a possibilidade de gerar complexos com

esteroides, proteínas e fosfolipídios das membranas, justificando as propriedades biológicas deste composto, já que algumas pesquisas observaram atividade antimicrobiana sobre o crescimento de fungos, além de inibir algumas bactérias como *S. aureus, E. coli, E. faecalis, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeruginosa e Salmonella typhi.* (VIZZOTTO, KROLOW e WEBER, 2010; LOKESH, MANASVI e LAKSHMI, 2016; SABOORA et al., 2019).

Outra característica da maioria das saponinas, que chama a atenção há muitos anos, é a capacidade de formação de espuma, a qual foi usada como um indicador direto da quantidade de saponinas presentes nas plantas, esse fato é decorrente da estrutura que contém a molécula sendo uma porção lipídica (aglicona ou sapogenina) e uma porção hidrofílica (glicona, constituída por açúcares) (VALDÉS et al., 2015).

3.4 QUÍMICA VERDE

A constante deterioração do meio ambiente, resultou na necessidade de procurar alternativas que levem à sustentabilidade ambiental. Uma dessas ferramentas é a "química verde", um conceito que contempla o *design* de produtos e processos que reduzem a geração de substâncias perigosas e maximizar a eficiência no uso de recursos materiais e energia (FARIAS e FÁVARO, 2011; CASTRO e VERBEL, 2011).

O uso de tecnologias menos poluentes permitirá que empresas químicas reduzam os efeitos ambientais associados à sua atividade, diminuindo o consumo de materiais e aumentando a participação de recursos renováveis. Para alcançar tais ideais foram propostos 12 princípios básicos da química verde, aplicáveis em diferentes campos, como medicina, agricultura, indústria química, farmacêutica e de alimentos, sendo eles mostrados na tabela 02 (FARIAS e FÁVARO, 2011; VILCHES e GIL-PÉREZ, 2011).

Tabela 02 - Os 12 princípios da química verde

Tabela 02 - Os 12 princ	
 Prevenção 	Reduzir ao máximo a geração de resíduo, evitando etapas
	de tratamentos
2. Economia de	Os métodos sintéticos devem maximizar a incorporação de
Átomos	cada material usado no processo.
Síntese de	Consiste no desenvolvimento de processos que produzam
Produtos Menos	o mínimo de toxicidade e impacto ambiental.
Perigosos	
 Planejamento de 	Os produtos químicos devem ser projetados para realizar a
Produtos Seguros	função desejada e tenha toxicidade mínima.
Solventes e	As substâncias auxiliares dos processos químicos
Auxiliares mais	(solventes, tampões, aditivos de separação, entre outros),
seguros	precisa sempre que possível, tornar-se desnecessário e
	quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas
6. Busca pela	Os requisitos de energia para processos químicos devem
Eficiência de	ser minimizados, sendo avaliados quanto ao seu impacto
Energia	ambiental e econômico e deve ser reduzido. Onde
	preferencialmente o protocolo deva ser executado à
	temperatura e pressão ambiente.
7. Uso de Fontes	Os materiais utilizados devem provir de fontes renováveis,
Renováveis de	desde que seja economicamente e tecnicamente viável.
Matéria Prima	
Evitar a Formação	A síntese deve ser projetada com o uso mínimo de grupos
de	de derivatização desnecessária (modificação temporária
Derivados	por processos físicos e químicos, proteção/desproteção e
	uso de grupos bloqueadores) para evitar etapas extras de
	tratamentos
9. Catálise	Reagentes catalíticos são melhores que reagentes
	estequiométricos devida a seletividade gerada.
10. Planejamento	Os produtos químicos devem ser projetados de modo que,
para a Degradação	quando terminem sua função, não persistam no ambiente e
	possam ser degradados em derivados inertes ou
	biodegradáveis.
11. Análise em	Sistemas de controle e monitoramento contínuos devem ser
Tempo Real para a	criados para impedir a produção de substâncias perigosas
Prevenção da	durante os processos.
Poluição.	
12. Química	Projetar processos químicos, usando métodos e
Intrinsecamente	substâncias que reduzam acidentes (emissões, explosões,
Segura para a	incêndios, entre outros) e minimizem os danos quando
Prevenção de	ocorrer um acidente.
Acidentes	

Os 12 princípios fundamentais da química verde foram propostos por Paul Anastas e John Warner no livro publicado de *Green Chemistry*, teoria e prática em 1998, e formam o pilar da química verde. A aplicação dessas estratégias na implementação de processos inovadores, contribuem para a sustentabilidade do planeta na sociedade, na economia e no meio ambiente (ANASTAS, KIRCHHOFF e WILLIAMSON, 2011).

Nas últimas décadas houve uma evolução da extração e preparação de amostras com os processos voltados para a química verde, onde o foco não é apenas o aumento na eficiência da extração, mas também reduzir o impacto ambiental (HERRERO et al., 2013). O interesse na busca de solventes alternativos que substituam solventes à base de petróleo aumentou. Em geral, a extração de compostos bioativos requer o uso de solventes de petróleo como diclorometano, tolueno, acetona, hexano, clorofórmio, etc. No entanto, esses solventes são classificados como perigosos para o meio ambiente e a saúde humana (CHEMAT e VIAN, 2014). O uso de solventes mais ecológicos em combinação com técnicas ecológicas, como processamento assistido por ultrassom, extração com fluido supercrítico ou processamento por micro-ondas possuem vários benefícios, bem como processos decorrentes de células fotovoltaicas, biotransformação e biocatálise, desta forma, ressaltando a importância do desenvolvimento da Química Verde em praticamente todos os setores produtivos (CHEMANT et al., 2017).

Apesar dos avanços na busca por processos mais ecológicos, a literatura aborda inúmeras formas de extração dos mais diversos compostos, sendo organizado em dois grandes grupos denominados de métodos convencionais e não convencionais de extração.

3.5 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO

O processo de extração consiste na etapa fundamental de obtenção do analito desejado, tendo como princípio uma operação unitária de transferência de massa, onde ocorrerá a separação de compostos de interesse de uma matriz, seja ela liquida ou solida, por meio de processos físicos, químicos ou mecânicos. Estes processos podem ser efetuados de diversas formas, seja em meio sólido e líquido, líquido e líquido ou gás e líquido (BARBA et al., 2016).

Dependendo da matriz trabalhada deve-se fazer um estudo prévio do método e da amostra, pois de acordo com a estrutura a ser utilizada (raiz, caule, folhas, frutos, sementes) e os compostos de interesse que se deseja extrair, irá influenciar diretamente na eficiência da extração, resultando na escolha do protocolo adequado para extrair. Os processos mais usualmente utilizados englobam os métodos convencionais, como de arraste, prensagem, agitação e maceração, onde a escolha dependerá da infraestrutura, características das amostras e polaridade do composto de interesse (NAFFATI et al., 2017).

As vantagens da utilização dos métodos convencionais estão relacionadas, muita das vezes, ao baixo custo operacional, pois utiliza geralmente equipamentos simples e a temperatura ambiente (VARDANEGA et al., 2014).

Dependendo do composto a ser extraídos são inúmeros fatores que influenciam na eficiência da extração, porém são quatro variáveis que mais se destacam em trabalhos reportados pela literatura, sendo eles os solventes utilizados (água, metanol, acetona, etanol, acetato de etila, dentre outros), tempo de extração, temperatura e método de extração (arraste, agitação e maceração). Contudo, o processo de extração convencional apresenta algumas limitações, principalmente a compostos termolábeis, por exemplo os compostos fenólicos, em que diversos estudos observaram a sensibilidade perante a temperatura de extração. Outras desvantagens que se pode citar é a oxidação do extrato em períodos longos de extração, além das interações solvente e amostra que afetam a eficiência do processo (LEVEN e SCHNÜRER, 2005; KIM et al., 2017; KIM et al., 2018).

Apesar de apresentar limitações quanto a eficiência de extração, a literatura reporta diversos trabalhos que utilizam métodos de extração convencionais, como mostra na tabela 03. No entanto, existem outros métodos que a eficiência na extração supera a dos métodos convencionais, sendo estes denominados de métodos de extração não convencional.

3.6 MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO

Os métodos não convencionais são procedimentos que utilizam uma tecnologia mais rebuscada quando comparada aos convencionais, logo, apresentando um custo maior, porém apresentam particularidades quanto a extração de compostos, em

virtude dos fundamentos diferenciados para extração. Existe uma variedade de métodos que estão ganhando cada vez mais pesquisas aplicadas na área de alimentos, pois apresentam grandes vantagens, resultando no aumento dos teores de substancias obtidas com maior seletividade, quando comparados aos métodos convencionais (CARVALHO, BERGAMASCO e GOMES, 2018).

Dentre esses métodos não convencionais pode-se citar a extração assistida por micro-ondas focalizada, como mostra na figura 14, a qual apresenta como princípio a utilização da energia de micro-ondas que é uma radiação não ionizante, que resulta num aquecimento por migração dos íons e rotação das moléculas com momentos dipolos, não causando mudanças na estrutura molecular. Esse protocolo de extração apresenta algumas vantagens, em virtude de possibilitar um aquecimento mais rápido e um curto período de extração, pois em matrizes vegetais, a grande quantidade de água absorve a energia fornecida pelo micro-onda, resultando em um aquecimento interno, gerando o rompimento da parede celular e, consequentemente, facilitando o processo de extração, além de possibilitar a migração dos íons dissolvidos, o que facilita a penetração do solvente para dentro da matriz e aumenta, consideravelmente, o rendimento da extração (SANSEVERINO, 2002; WANG e WELLER, 2006; CRAVOTO et al. 2008; SPIGNO e FAVERI, 2009; ALUPULUI, 2012).

Aquecimento Assistido por Micro-ondas

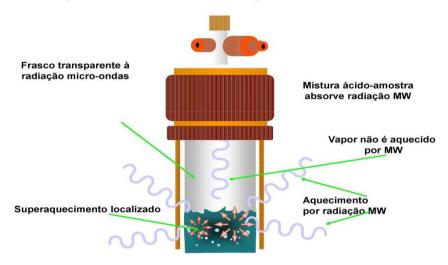


Figura 14 – Esquema geral da extração por micro-ondas focalizado. Fonte: Alupului (2012).

Além da extração por micro-ondas pode-se citar a extração com fluido supercrítico utilizando como solvente o dióxido de carbono que é uma outra forma de

extração de biomoléculas, tendo como base a utilização de um fluido quando aplicado condições de pressão e temperatura acima do ponto crítico torna-se supercrítico, desta forma o fluido com baixa viscosidade e alta capacidade de difusão, possibilita propriedades melhores de arraste de compostos que os solventes líquidos, resultando na elevação do analito no extrato (BERNA et al., 2000; ANDREO e JORGE, 2006; BASEGMEZ et al., 2017).

Além desses métodos de extração ainda pode-se observar a extração com água subcrítica (consiste na utilização de água a temperaturas superiores ao ponto de ebulição, no entanto com pressão elevada de tal forma que permaneça no estado líquido), extração com líquidos pressurizados (a qual apresenta como fundamento a aplicação de temperatura e pressões elevadas em intervalos de tempo reduzidos) e o método de extração por ultrassom (KO, CHEEIGH e CHNG, 2014; CORBIN et al., 2015; LI e GUO, 2016; VIGANO et al., 2016; SILVA, GARCIA e FRANCISCATO, 2016; ZAKARIA e KAMAL, 2016). Exemplos das extrações não convencionais podem ser observadas na tabela 03.

Tabela 03 – Extração de métodos convencionais de compostos bioativos

Amostra	Extração	Estudo	Referencia
	Extração	Convencional	
Carbemete	Agitação	Observou que dos diversos	Pintaća et
sauvignon		solventes estudados o etanol	al. (2018)
		consegui o maior rendimento	
		dos compostos fenólicos	
Sweet Grape	Maceração	Estudou o efeito das misturas	Stéfani,
		de solventes (acetona, hexona,	Fátima e
		clorofórmio, hexano, éter de	Helena
		petróleo) sobre o rendimento	(2017)
		de carotenoides	
Opuntia fícus	Agitação em	Quantificaram betalaínas e	Omar et al.
	barra magnética	fenólicos utilizando diferentes	(2016)
		concentrações de metanol	
	Extração	Não convencional	<u> </u>

Wine Lees	Ultrassom,		Romero-
	Micro-ondas e	Influência do tratamento no	Díez et al.,
	Agitação	rendimento de antocianinas	(2019)
Arbutus unedo	Ultrassom e	Avaliação da extração de	Jiménez et
L	Cédula de calor	antocianinas avaliando	al. (2018)
		solventes verdes e temperatura	. (/
Trigonella		Otimizar os parâmetros do	
foenum-	Micro-ondas	processo de extração assistida	Akbari et al.,
graecum		por micro-ondas para	(2019)
		saponinas, fenólicos e	
		capacidade antioxidante	
Lonicera		Planejamento experimental de	
caerulea L.	CO ₂ supercrítico	Box-Behnken, onde otimizou as	Jiao (2018)
		condições de extração das	
		antocianinas	
Camellia		Avaliação da extração de	Wu et al.,
<i>oleifera</i> Abel	Água	saponinas e óleo por meio de	(2018)
	supercrítica	uma metodologia de superfície	
		de resposta (RSM)	
Diospyros kaki		Com base em uma metodologia	Zaghdoudi
L.	CO ₂ supercrítico	de superfície de resposta	et al.,
		avaliou a extração de	(2016)
		carotenoides	
			L

3.6.1 Extração assistida por ultrassom

A utilização do ultrassom consegue extrair diferentes compostos, em virtude da utilização do fenômeno denominado cavitação, como mostra a figura 15, onde os efeitos resultantes das ondas ultrassônicas geram um ciclo de bolhas de gás e cavidades no líquido (solvente). Uma vez que ocorre o colapso das bolhas, são formadas ondas de grande energia na zona de cavitação, que quando está próximo à parede celular, a energia resultante exerce um forte impacto sobre a superfície da parede, aumentando assim a permeabilidade, possibilitando a entrada do solvente para captura dos compostos. Desta forma, esse método de extração possibilita o

aumento do processo de difusão e reforçar a transferência de massa em curtos períodos de tempo. Ressalta-se que o calor liberado no colapso das bolhas possibilita o aumento da solubilidade dos compostos, possibilitando uma eficiência maior de extração (PATIST e BATES, 2008; TIWARI, 2015; ZUBIAGUIRRE et al., 2015; ALDHABI et al., 2017).

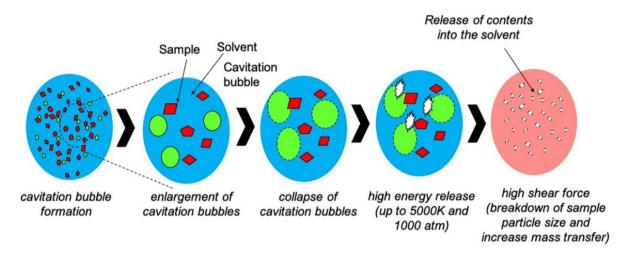


Figura 15 – Princípio da ação da cavitação promovida pelo ultrassom. Fonte: Fu et al. (2020).

A extração assistida por ultrassom pode ser realizada em diversos equipamentos, tendo mais usualmente utilizado na forma de banho e sonda ultrassônica. O banho ultrassônico é considerado um método indireto, em virtude das onde se propagarem por meio do recipiente da amostra, diferentemente do que ocorre com a sonda, a qual o eletrodo é introduzido diretamente no extrato, como mostra a figura 16. Essa diferença de ação quanto ao equipamento influencia diretamente na eficiência de extração, sendo a sonda mais eficiente que o banho (CHEMAT e KHAN, 2011; CHEMAT et al., 2017).

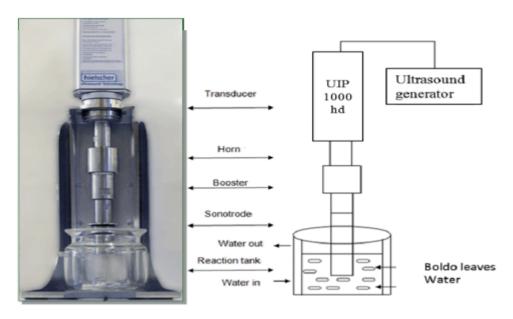


Figura 16 – Representação esquemática da utilização pela sonda ultrassônica. Fonte: Tiwari (2015).

Ressalta-se que a extração assistida por ultrassom é considerada como sendo um processo de extração verde, por ser rápido e por isso consome pouca energia, requer uma quantidade menor de solventes em relação aos métodos tradicionais, e consequentemente gera uma quantidade menor de resíduos (PRADAL et al., 2016; TIWARI, 2015; ZHANG *et al.*, 2016).

Exemplos da aplicação do ultrassom podem ser observados conforme os trabalhos publicados na literatura, como, Hadidi, Ibarz e Pagan (2019) estudaram as saponinas na alfafa (*Medicago sativa*), onde comparam a extração convencional (extração por refluxo de calor utilizando uma temperatura de 75 °C, por 3 horas, com o solvente metanol) com a extração por banho de ultrassom, onde verificaram os parâmetros de tempo de extração (1 – 3 h), concentração do etanol (60 – 90%), razão massa volume (5 -15 ml/g), potência do equipamento (50 – 150 W) e temperatura (50 – 80 °C). Com base nos dados experimentais, as condições ideais de extração incluíram: razão solvente / matéria-prima de 11,4 mL/g, tempo de extração 2,84 h, temperatura de extração 76,8 °C, potência do ultrassom 112.0 W e concentração de etanol 78,2%, sendo o rendimento total de saponinas 1,61%, cerca de duas vezes maior que a extração convencional.

García-Cruz et al., (2017) ao trabalhar com *Stenocereus pruinosus* e *Stenocereus stellatus* observou que ao utilizar um ultrassom por 30 minutos aliado

com uma combinação de solventes (metanol e ácido trifluoroacético), consegui extrair um teor de betaxantinas de 1.7706,72 a 2.2053.46 µg/g em amostras liofilizadas de pitaya.

Estudos de Tomšik et al. (2016) que utilizou a extração assistida por ultrassom para a extração de compostos bioativos do *Allium ursinum*. Realizou-se o delineamento experimental cúbico centralizado na face combinado (FDC) com a metodologia da superfície de resposta (RSM), utilizando a temperatura (40 a 80 °C), concentração de etanol (30% a 70%), tempo de extração (40 a 80 min) e potência ultrassônica (de 19,2 a 38,4 W/L) como variáveis independentes para obter as condições ideais para extração e maximizar dos rendimentos de fenóis totais (TP), flavonoides (TF) e atividade antioxidante. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo polinomial de segunda ordem, onde a regressão múltipla e análise de variância foram usadas para determinar a adequação do modelo e a condição ideal para as respostas investigadas. Os valores de TP (1,60 g/100 g), TF (0,35 g/100 g) e atividade antioxidante, IC₅₀ (0,71 mg / ml) foram observados nas condições ideais para extração assistida por ultrassom na temperatura de 80 °C, etanol a 70%, 79,8 min e potência ultrassônica de 20,06 W/L.

Destaca-se a pesquisa realizado por Ordóñez-Santos, Pinzón-Zarate e González-Salcedo (2015), onde no presente estudo foi relatado a extração de carotenoides totais de subprodutos de palmito de pessegueiro utilizando como solvente o óleo de girassol. A metodologia da superfície de resposta (RSM) foi usada para investigar o efeito das variáveis do processo na extração assistida por banho de ultrassom (EAU), onde três variáveis independentes foram estudadas, sendo elas, intensidade ultrassônica (764–1528, W/m²), temperatura (25–45 °C) e tempo de extração (10–30 min). De acordo com os resultados, a condição ótima dos EAU foi obtida com uma intensidade ultrassônica de 1528 W/m², temperatura de extração de 35 °C e tempo de extração de 30 min, tendo nessas condições a extração máxima de carotenoides totais como 163,47 mg/100 q de casca seca.

Por fim ressalta-se estudos de Ordoñez-Santos, Martínez-Girón e Rodríguez-Rodríguez (2019), onde utilizaram a tecnologia de extração assistida por banho de ultrassom (EAU) para extrair carotenoides totais da casca de pêssego seco usando óleo de soja como solvente e comparado com a extração convencional de carotenoides por maceração e solventes orgânicos. A otimização dos parâmetros de

extração total de carotenoides da casca seca foi realizada utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) e o Projeto Composto Central (CCD), sendo os parâmetros de extração a temperatura (28 a 62 °C), tempo de extração (13 a 47 minutos) e razão solvente sólido (0,0005 a 0,006 g/mL). As condições ideais para a extração assistida por EAU foram de 48 °C, tempo de extração de 28 min e razão de solvente sólido de 0,0037 g /mL, com um conteúdo de carotenoide de 151,50 mg /100 g de casca seca, enquanto que o de maceração (método convencional) foi 113,4 mg /100 g de casca seca, sendo a eficiência do ultrassom 33,6% maior do que o método convencional.

3.7 SOLVENTES

Além do método de extração a ser utilizado a escolha do solvente é um ponto crucial no momento da extração, pois em virtude da polaridade das moléculas de interesse influenciará na escolha do solvente adequado para captar ou solubilizar os compostos, onde diversos trabalhos relatam que o solvente "ideal" varia (em relação a concentração ou mistura de diferentes solventes) conforme a amostra. De uma forma geral utiliza-se solventes orgânicos como metanol, acetona, hexano, éter de petróleo, dentre outros, que apresentam uma grande capacidade de captar diferentes analito, no entanto, a utilização destes extratos torna-se restritiva, pois caso seja direcionado para suplementação em um alimento deve-se utilizar processos que garantam a eliminação completa dos solventes orgânicos que são tóxicos para organismo, além de serem responsáveis por impactos ambientais quando não tratados de forma adequada (KO et al., 2014; GARCÍA et al., 2016; JIM et al., 2017).

Mediante a esse cenário tem-se desenvolvido a utilização de solventes verdes, os quais não agridem intensamente ao meio ambiente como os orgânicos e podem ser utilizados para extração de substancias para aplicações em medicamento ou suplementos alimentares. Dentre esses solventes se destacam o etanol, óleos vegetais e em especial os solventes eutécticos (são substancias formadas por misturas de um aceptor de hidrogênio, normalmente o cloreto de colina, e um doador de ligação de hidrogênio) considerados promissores, pois apresentam diversas características apreciáveis, como, alta viscosidade, baixa volatilidade em temperatura ambiente, apresentam miscibilidade em água e são não inflamáveis, além de possibilitarem uma diversidade de mistura que influenciará na polaridade do solvente

bem como na captação dos compostos, dentre outras substancias (GARCÍA et al., 2016; BOSILJKOVA, et al., 2017; FERNÁNDEZ et al., 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

As amostras de folhas de *Eryngium foetidum* L., como mostra a figura 17, e *Talinum triangulare* Jacq. Willd., como mostra a figura 18, foram coletadas no Estado do Pará, provenientes de uma cooperativa do município de Santo António do Tauá. As amostras foram selecionadas, separando as amostras injuriadas e ou deterioradas, onde passaram por um processo de liofilização. Em seguida realizou-se a trituração das amostras por um multiprocessador de bancada. Após as amostras trituradas levou-se para análise granulométrica das amostras por peneiras de abertura de 1 mm (18 mesh) e 0,05 mm (35 mesh). Após esse processamento, as frações foram separadas e armazenadas em temperatura de -18°C.



Figura 17 – Folhas de chicória (*Eryngium foetidum* L.).



Figura 18 – Folhas de cariru (*Talinum triangulare* Jacq. Willd.).

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Realizou-se as extrações por meio do ultrassom de ponteira (marca PNG-HD) com frequência de 20 kHz, tendo como base um planejamento de extrações onde se utilizou-se a ANOVA, a fim de verificar quais eram as melhores faixas de extração de compostos bioativos e capacidade antioxidante ao estudar as variáveis de tempo de extração, amplitude do ultrassom, concentração do etanol, temperatura e proporção oleína e etanol.

O processo de extração foi realizado conforme a figura 19, onde foi estudado a influência de cada variável individualmente, sendo um processo de 5º fases de extrações. As variáveis estudadas no presente trabalho foram a 1º fase, onde avaliouse a concentração de etanol (50, 60, 70 e 85%), a 2º fase estudou a proporção de mistura do etanol com a oleína (100% etanol e 0% de oleína; 25% de etanol e 75% de oleína; 50% de cada solvente; 75% de etanol e 25% de oleína e 100% de oleína). Na 3º fase avaliou-se a influência da amplitude do equipamento (50%, 60%, 70% e 80%). A 4º fase foi marcada pelo estudo da temperatura (20°C, 30°C, 40°C e 50°C) de extração dos compostos e na 5º fase avaliou-se o melhor tempo (5 min, 10 min, 15 min e 20 min) de extração dos compostos.

1º Fase de extração: Avaliou-se a concentração de etanol Amplitude: 70% Tempo de extração de 10 minutos Temperatura 20°C

Concentração do etanol (50, 60, 70 e 85%)



2º Fase de extração: Avaliou-se a proporção da mistura etanol e oleína Amplitude: 70% Tempo de extração de 10 minutos

Temperatura 20°C Concentração do etanol 70%

Proporção da mistura: (100% etanol; 25% de etanol e 75% de oleína; 50% de cada solvente; 75% de etanol e 25% de oleína e 100% de oleína)



3º Fase de extração: Avaliou-se amplitude do equipamento Amplitude: 50, 60, 70 e 80%

Tempo de extração de 10 minutos Temperatura: 20°C Concentração do etanol 70% Proporção da mistura: 75% de etanol e 25% de oleína



4º Fase de extração: Avaliou-se a temperatura de extração Amplitude: 70% Tempo de extração de 10 minutos **Temperatura: 20, 30, 40 e 50°C** Concentração do etanol 70%

Proporção da mistura: 75% de etanol e 25% de oleína



5 Fase de extração: Avaliou-se o tempo de extração
Amplitude: 70%
Temperatura: 40°C (chicória) e 30°C (cariru)
Concentração do etanol 70%
Proporção da mistura: 75% de etanol e 25% de oleína
Tempo de extração: 5, 10, 15 e 20 minutos

Figura 19 – Esquema de realização dos extratos.

Como respostas as diferentes formas de extrações se verificaram a coloração do extrato, compostos bioativos e capacidade antioxidante, conforme a figura 20.

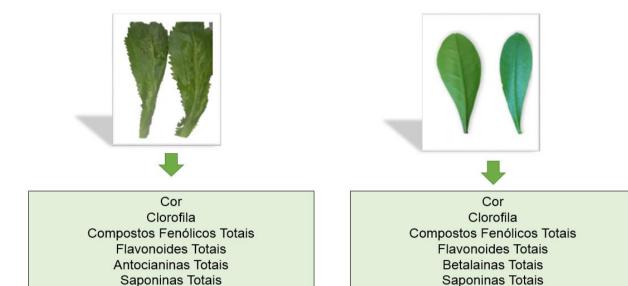


Figura 20 – Analises realizadas.

Carotenoides Totais

Capacidade antioxidante (DPPH e FRAP)

Avaliou-se também a correlação de Pearson dos compostos bioativos com a capacidade antioxidante e a influência das variações das variáveis no processo de extração utilizando a análise de componentes principais (PCA).

Carotenoides Totais

Capacidade antioxidante (DPPH e FRAP)

4.3 EXTRAÇÃO NO ULTRASSOM

As extrações no ultrassom foram realizadas pesando 0,1g de amostra e levando para um volume de 20 ml, o qual foi colocado no aparelho de ultrassom para extração dos compostos.

As extrações que apresentaram oleína foram rotavaporadas em vácuo até a completa eliminação do etanol. Em seguida retirou-se uma alíquota de 250 mg do extrato concentrado e levou-se para um balão de 10 mls e completou com uma solução de etanol a 70%. Após a diluição realizou-se uma agitação e centrifugou-se o novo extrato a 10000 rpm por 10 minutos e separou-se a fração polar e apolar, conforme descrito por Montedoro et al (1992). A fração polar foi utilizada para as análises dos compostos fenólicos, flavonoides, antocianinas, saponinas, betalaínas clorofila e capacidade antioxidante. Enquanto que a fração apolar para análise de carotenoides.

4.4 ANALISES REALIZADAS NO EXTRATO

4.4.1 Determinação de pH

A determinação de pH foi realizada segundo método da AOAC (2005) nº 943.71 com auxílio de pHmetro digital da marca MS TECNOPON mPA210, previamente calibrado com solução tampão de pH 4 e 7.

4..4.2 Análise Colorimétrica

A análise da cor instrumental foi realizada nos extratos com um colorímetro Minolta, modelo CR-300, utilizando o sistema CIELAB (CIE, 1986). No espaço colorimétrico CIELAB, definido por L*, a*, b*, sendo a coordenada L* corresponde à luminosidade, a* e b* referem-se às coordenadas de cromaticidade verde(-)/vermelho(+) e azul(-)/amarelo(+), respectivamente, além da utilização do iluminante D65 e ângulo do observador de 10°.

4.4.3 Determinação de Fenólicos Totais

Utilizou-se o método espectrofotométrico descrito por Singleton, Orthofer e Lamuela (1999), onde 0,5 ml de extrato foi adicionado a 2,5 mL do reagente de Follin-Ciocalteu (10%), seguida da adição de 2,0 mL de Carbonato de Sódio (7,5%), tendo a absorbância lida a 750 nm utilizando um espectrofotômetro uv visível, após 5 minutos de reação em um banho de 50°C. O conteúdo de fenóis totais foi determinado por meio de uma curva de calibração usando o ácido gálico, expressando em mg de ácido gálico /g de amostra.

4.4.4 Determinação de Flavonoides Totais

Realizou-se segundo o método de Lees e Francis (1972), onde se retirou do extrato 0,25 mL e foi colocado em um tubo, em seguida adicionado 2,72 mL de água destilada e 0,12 mL de solução de nitrito de sódio (0,5 mol/L). Após 5 minutos foi adicionado 0,12 mL de cloreto de alumínio (0,3 mol/L). Por fim se adicionou 0,8 mL de hidróxido de sódio (1 mol/L) e após 5 minutos foi feito a leitura a 510 nm, tendo a água destilada como branco. Uma curva padrão de quercetina foi preparada para quantificação dos extratos em mg de quercetina/g de amostra.

4.4.5 Determinação de Clorofila

Foi realizado conforme a metodologia descrita por Lichtenthaler (1987), onde os extratos foram submetidos a leituras no espectrofotômetro para quantificação da clorofila total, onde foram lidas nos comprimentos de 664,2 nm e 648,2 nm. Os teores foram quantificados conforme os cálculos de Lichtenthaler (1987) tendo os resultados expressos em µg/ml de extrato.

4.4.6 Determinação de Antocianinas Totais

Foi determinado segundo o método de Lee, Durst e Wrolstad (2005), onde em um tubo se adicionou 0,4 mL do extrato com 3,6 mL de cloreto de potássio (0,025 mol/L) e em outro tubo foi adicionado 0,4 mL do extrato com 3,6 mL de acetato de sódio (0,4 mol/L). Uma vez feita a reação após 5 minutos leu-se em 520 nm o tubo 1 e em 700 nm o tubo 2, a água destilada foi utilizada como branco. Desta forma, a quantificação foi expressa na forma de antocianinas monoméricas totais, onde se utilizou a absortividade molar da cianidina-3-glicosídeo (peso molecular: 449,2 g/mol e absortividade molar: 26900 L/mol.cm) para determinar o teor na amostra, sendo expressos em mg/g.

4.4.7 Determinação de Betalaínas Totais

Determinou-se conforme o protocolo de Nilsson (1970), onde o extrato foi submetido a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 530 nm e 470 nm. Com base na absorbância quantificou-se com base na absortividade molar da betalaína (65000 L/mol.cm) (PIATTELLI e MINALE, 1964) sendo expresso em mg/g.

4.4.8 Determinação de Carotenoides

Para quantificação de carotenoides foi utilizada a metodologia proposta por Mercandante e Rodriguez-Amaya (1998), onde se pesou 0,1g da amostra liofiliza e realizou uma extração com acetona no Agitador/Triturador Turratec a 4000 rpm por 10 minutos. Em seguida centrifugou-se o extrato e a fração límpida foi levada para um funil de separação e realizada a extração com éter etílico e éter de petróleo (1:1). Em seguida realizou uma etapa de saponificação com KOH 10% em metanol a temperatura de 20°C durante 16 horas. O extrato saponificado foi posteriormente lavado com água destilada até remoção dos álcalis e levado para leitura a 449nm.

Os extratos provenientes do ultrassom que apresentaram a oleína, foram pesados 0,5g para análise de carotenoides, onde passaram por um processo de

saponificação com KOH 10% em metanol a temperatura de 20°C durante a noite. O extrato saponificado foi posteriormente lavado com água destilada até remoção dos álcalis e levado para leitura a 449nm.

A quantificação dos carotenoides foi baseada em uma curva padrão de zeaxantina, lendo no comprimento de onda de 449 nm, tendo os resultados expressos em mg de zeaxantina/g de amostra.

4.4.9 Determinação de Saponinas Totais

Foi realizado conforme o método descrito por Hiai et al., (1976), onde se utilizou diosgenina como padrão. A análise foi realizada ao retirar 0,5 mL do extrato com 0,5 ml da solução de vanillin 8% que foi hidrolisado com ácido sulfúrico em banho Maria a 60°C por 10 minutos. A absorbância foi medida em 520 nm, tendo os resultados expressos em mg de diosgenina/g de amostra.

4.4.10 Capacidade antioxidante por DPPH

Ocorreu conforme a metodologia de Mensor et al. (2001), onde se utilizou 2,5 mL do extrato com 1 mL da solução do radical de DPPH (0,3mM). Em seguida efetuouse a leitura em 520 nm até estabilização da leitura. Utilizou-se uma curva padrão de trolox tendo o resultado expresso EC_{50%} em µmol de trolox/ g de amostra.

4.4.11 Capacidade antioxidante por FRAP

A atividade antioxidante avaliada quanto ao potencial de redução do Ferro (FRAP), foi realizada segundo Firuzi et al. (2005), onde a solução FRAP foi preparada por adição de 25,0 mL de tampão acetato (300,0 mM), 2,50 ml de cloreto férrico hexahidratado (20,0 mM) e 2,50 mL de TPTZ (2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina) a 10,0 mM. A análise ocorreu pela adição de 0,09 ml da amostra em um tubo de ensaio com 0,27 ml de água destilada e 2,70 ml de reagente FRAP. Após 30 min de incubação a 37° C, os dados de absorbância foram lidos em 595 nm. Utilizou-se uma curva padrão de sulfato ferroso, tendo como resultado em μmol de sulfato ferroso/g.

4.4.12 Estabilidade oxidativa (Rancimat)

Realizou-se as análises de estabilidade oxidativa nos extratos que apresentarem a oleína como solvente, seguindo conforme o método (EN14112 2003), onde foi utilizado o equipamento modelo 873 da Metrohm operado por meio do auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control. Pesou-se cerca de 3 gramas de amostra

de oleína em um tubo de ensaio. A amostra foi exposta a uma temperatura de ensaio de 110 °C sob um fluxo de ar de 10 L/h. Sob esta condição, a formação de compostos oxidados foi intensificada e os gases levados para uma célula contendo água ultrapura, onde a condutividade foi monitorada continuamente. O término da análise ocorreu quando um súbito aumento da condutividade for observado, correspondendo ao início do processo de propagação da reação de oxidação das amostras.

4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática do processo de extração de compostos bioativos (fenólicos, flavonoides, antocianinas, betalaínas, carotenoides, clorofila e saponinas) foi realizada com ajustes de um modelo teórico de um processo de extração sólido-líquido, visando predizer a cinética de transferência de massa. O modelo utilizado neste estudo está descrito a seguir.

Neste estudo, o entendimento e predição do processo de extração de compostos bioativos nos solventes etanol e oleína foram fundamentados nos aspectos cinéticos envolvendo apenas a transferência de massa. Na aplicação do modelo teórico foi admitida a transferência de massa como o principal mecanismo no controle da taxa de extração dos compostos presente na matriz sólida para a fase líquida. Neste caso, a taxa de transferência de massa para a fase líquida, matematicamente pode ser descrita pela equação 1 (HANDAYANI et al., 2008):

$$\frac{dNa}{dt} = Kla * As * (Cae - Ca) \tag{1}$$

Onde: dNa/dt é a razão de transferência de massa (Kg / Kg), CA e Cae são as concentrações dos compostos bioativos (fenólicos, flavonoides, antocianinas, betalaínas, carotenoides, clorofila e saponinas) na fase líquida (oleína e etanol) e no equilíbrio, respectivamente. Kla é o coeficiente de transferência de massa e AS é a área superficial da partícula. Segundo Handayani et al., (2008), nos casos em que o procedimento de extração é realizado em sistema descontínuo (batelada), e o volume de solução (V) é mantido constante durante o processo, pode-se admitir a equação 2:

$$dNa = V * dCa \tag{2}$$

A substituição da equação 2 na equação 1 resulta nas Equações 3 e 4 abaixo:

$$V * \frac{dCa}{dt} = Kla * As * (Cae - Ca)$$
 (3)

$$\frac{dCa}{dt} = Kla * A * (Cae - Ca) \tag{4}$$

Aplicando as seguintes condições iniciais:

- Para tempo de processo de extração, t = 0, a concentração de compostos bioativos na solução base será igual a zero (CA = 0);
- Para tempo de processo de extração t > 0 a concentração de compostos bioativos na solução base será CA = CA.

Com isto, a solução analítica da equação 4 pode ser apresentada na forma da Equação 5:

$$Ca = Cae * (1 - e^{(-Kla*t)})$$
⁽⁵⁾

Reescrevendo a equação 5, em termos do rendimento de compostos bioativos por massa das amostras de chicória e cariru, tem-se a equação 6:

$$Y = Ye * \left(1 - e^{(-Kla*t)}\right) \tag{6}$$

Para o modelo cinético de transferência de massa (equação 6), os parâmetros Ye e kLa foram estimados através de ajuste utilizando o método dos mínimos quadrados não linear, realizados com os dados da extração experimental

4.6 ANALISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram realizados em triplicatas e expresso na forma de média e desvio padrão utilizando soft Statistica 7.0 com um intervalo de confiança de 99%, utilizando o teste de Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Ao avaliar as distribuições granulometrias observou-se que não houve diferença estatística ao avaliar os compostos bioativos e capacidade antioxidante, podendo utilizar a granulometria dentro do intervalo de 18 mesh a 35 mesh.

Ao avaliar o rendimento da extração dos compostos bioativos e a capacidade antioxidante durante o processo de extração por ultrassom, a proporção do extrato de 0,1 grama de amostra para 20 ml de solução foi a que apresentou maior rendimento de substancias em relação a outras proporções estudadas de 1g/ 20 ml; 0,05g/20ml e 0,001g/20mls.

5.2 REALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1- 1° fase de extração: avaliação da concentração de etanol

Na tabela 04, encontram-se os resultados dos compostos bioativos em relação a primeira fase de extração, ao avaliar a concentração de etanol para se obter os maiores teores de compostos. Enquanto que na tabela 05 encontram-se os resultados da capacidade antioxidante e da coloração dos extratos.

Tabela 04 - Resultados dos compostos bioativos da 1º fase de extração.

Extratos	Saponinas	Clorofila (µg/ml)	Betalaína	Antocianinas	Fenólicos	Flavonoides
	(mg/g)		(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
CHI 1 (etanol 50%)	$64,86 \pm 2,12^{c}$	$5,47 \pm 0,25^{c}$	-	0,11 ± 0,01°	$10,61 \pm 0,3^{b}$	6,23 ± 0,61°
CHI 2 (etanol 60%)	$77,49 \pm 1,18^{b}$	15,45 ± 1,05 ^b	-	$0,16 \pm 0,01^{b}$	$11,03 \pm 0,01^{b}$	$8,56 \pm 0,8^{b}$
CHI 3 (etanol 70%)	$89,35 \pm 3,41^a$	32.0 ± 1.29^a	-	$0,26 \pm 0,01^a$	12,13± 0,23 ^a	$11,5 \pm 0,78^{a}$
CHI4 (etanol 85%)	$91,25 \pm 1,18^{a}$	$33,5 \pm 0,5^{a}$	-	$0,25 \pm 0,01^{a}$	$11,9 \pm 0,15^{a}$	10,9 ± 0,21 ^a
CAR 1 (etanol 50%)	91,71 ± 2,87 ^b	11,40± 0,27°	0,23 ±0,012 ^b	-	19,1 ± 0,2°	$12,63 \pm 0,6^{c}$
CAR 2 (etanol 60%)	$99,54 \pm 1,15^{a}$	13,44± 0,56 ^b	$0,29 \pm 0,015^{a}$	-	$22,2 \pm 0,1^{b}$	15,02 ± 0,1 ^b
CAR 3 (etanol 70%)	$103,58 \pm 1,98^a$	23,02± 0,06a	0.33 ± 0.018^{a}	-	$25 \pm 0,2^{a}$	17,18 ± 0,38 ^a
CAR4 (etanol 85%)	$102,78 \pm 0,98^{a}$	22,95 ± 0,02 ^a	0.31 ± 0.0011^a	-	$24,78 \pm 0,12^a$	17,2 ± 0,12 ^a

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade CHI (Chicória) e CAR (Cariru). Saponinas totais (mg diosgenina / g), Fenólicos (mg de ácido gálico / g), Flavonoides (mg quercetina / g) e Antocianinas (mg cianidina-3-glicosídeo/ g).

Tabela 05 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 1° fase de extração.

Extrato	FRAP	DPPH	L*	a*	b*	ΔΕ
	(μM FeSO₄/g)	(μM trolox/g)				
CHI 1 (etanol 50%)	136,76 ± 10,5°	15,5 ± 1,2 ^b	23,45 ± 0,2	0,42 ± 0,01	4,09± 0,5	70,62 ± 0, 91
CHI 2 (etanol 60%)	235,59 ± 9,85 ^b	18,78 ± 1,7 ^b	19,74 ± 0,4	-1,44 ± 0,01	$8,58 \pm 0,8$	74,4 ± 0,82
CHI 3 (etanol 70%)	290,41 ± 12,69 ^a	22,14 ± 1,1 ^a	18,74 ± 0,5	-1,64 ± 0,03	$9,88 \pm 0,2$	75,47 ± 0,57
CHI4 (etanol 85%)	288,98 ± 10,33 ^a	$22,5 \pm 0,5^{a}$	18,0 ± 0,23	-1,61± 0,02	9,55 ± 0,5	74,3 ± 0,71
CAR 1 (etanol 50%)	200,12 ± 8,1°	$25,56 \pm 0,9^{c}$	23,83 ± 0,7	$0,48 \pm 0,02$	4,52 ± 0,6	70,24 ± 0,82
CAR 2 (etanol 60%)	276,44 ± 4,58 ^b	$30,5 \pm 0.8^{b}$	$23,65 \pm 0,8$	-1,24 ± 0,04	$8,43 \pm 0,4$	70,49 ± 0,51
CAR 3 (etanol 70%)	$351,06 \pm 19,5^{a}$	45,73 ± 1,5 ^a	20,17 ± 0,21	-0,45 ± 0,01	7.3 ± 0.1	$73,92 \pm 0,98$
CAR 4 (etanol 85%)	355,12 ± 11,5 ^a	44,12 ± 0,9 ^a	19,2 ± 0,16	-0,43 ± 0,012	$6,9 \pm 0,03$	74,01 ± 0,9

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade CHI (Chicória) e CAR (Cariru).

Ao avaliar as tabelas 04 e 05 nota-se que houve diferença estatística significativa entre os extratos das amostras e que para ambas as amostras as concentrações de 70% e 80% de etanol mostrou-se mais eficiente na extração dos compostos bioativos e na capacidade antioxidante.

A variação na concentração do etanol proporcionou aos extratos, de chicória e cariru, uma variação de coloração. Ao avaliar os parâmetros a* (avalia a coloração do vermelho ao verde), b*(avalia a coloração do amarelo para azul), ΔE (que é a variação de coloração observada) e L* (luminosidade), constatou-se que os extratos predominaram a coloração verde com luminosidade baixa. A diminuição da luminosidade pode ser atribuída a redução na proporção de água utilizada para realizar as extrações, tronando os extratos mais escuros.

Na figura 21 pode-se observar a análise do componente principal (PCA) da primeira fase de extração.

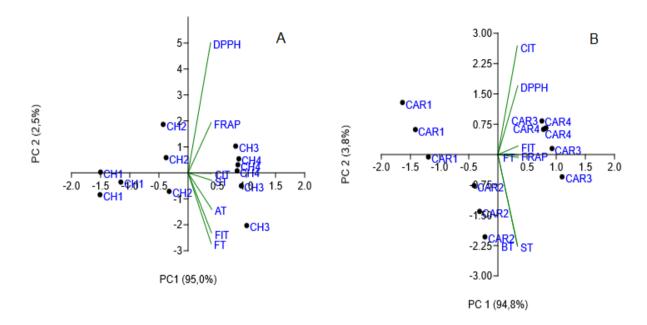


Figura 21 – Avalição por meio do PCA da 1° fase de extração, onde A é a Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total) e ST (saponinas totais)

Com base nos dados da figura 21, pode-se observar a influência da concentração do etanol no rendimento dos compostos bioativos e capacidade antioxidante, pois os pontos dos extratos que possuem altos valores de compostos bioativos e capacidade antioxidante em módulo estão mais próximos dos vetores (AT, FT, FIT, FRAP, DPPH, Clt, ST e BT) estando no mesmo sentido, desta forma, representando os pontos em que o processo aplicado gerou a maior variância, ou seja, apresentam os maiores valores, sendo os extratos com concentração de etanol a 70%. Desta forma com base na direção dos vetores, da figura 21, os extratos que apresentaram a maior variação do maior para o menor foi de CH3, CH4, CH2 eCH1 para chicória. Enquanto que o cariru foi de CAR3, CAR4, CAR2 e CAR1.

Ao comparar esta primeira fase de extração com os dados da literatura, podese observar que a utilização da extração por ultrassom possibilitou resultados superiores quando comparados com outros autores, como Andarwulan et al., (2010) que ao realizar uma extração em shaking utilizando etanol a 95% nas folhas de cariru da Indonésia, obteve valores de 0,48 mg/g de fenólicos e uma capacidade antioxidante em DPPH de 7,4 µM/g. Aja et al., (2010) ao realizar uma extração por maceração do cariru proveniente da Nigeria com acetato de etila, observou um teor de flavonoides de 0,69 mg/g e 0,01mg/g de saponinas. Por fim, pode-se destacar a pesquisa de Swarna et al., (2013) ao analisar o cariru proveniente da Índia, ao extrair por enzimas aliado a maceração com metanol 80%, obteve valores de compostos fenólicos de 21,6 mg/g, flavonoides com 9.61 mg/g e betalaínas com teor de 1,09 mg/g, além de identificar a presença de algumas betalaínas sendo elas *betanin*, *isobetanin*, *Portulacaxanthin II*, *Miraxanthin V*.

Em relação a chicória pode-se citar o trabalho de Mohamed (2009), o qual extraiu as saponinas das amostras de chicória do Egito por meio da agitação orbital com etanol e obteve valores de 120 a 166 mg/100g.

Por fim pode-se citar a pesquisa de Daduang et al., (2011) que analisaram a chicória proveniente do Nordeste da Tailândia, por meio da extração por agitação com etanol a 70% e obtiveram valores de 6,99 mg/g para fenólicos e 78,89 µM/g para FRAP.

Com base nos dados da literatura, pode-se observar que a extração por ultrassom se apresentou mais eficiente quando comparado com métodos de extração mais tradicionais, conseguindo superar os valores quando comparados os resultados da 1º fase de extração com os da literatura, com exceção das betalaínas para o cariru.

Com base nos dados obtidos, a partir da 2º fase de extração se utilizou o etanol com a concentração de 70%, pois segundo o PCA foi o que apresentou mais variância nos resultados.

5.2.2 – 2° fase de extração: avaliação da proporção da mistura de oleína e etanol

Na tabela 06 encontram-se os resultados dos compostos bioativos provenientes da 2° fase de extração, enquanto que na tabela 07 encontram-se os resultados da capacidade antioxidante e da coloração dos extratos.

Tabela 06 - Resultados dos compostos bioativos da 2º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	Saponinas (mg/g)	Clorofila (µg/ml)	Antocianin as (mg/g)	Betalaínas (mg/g)	Fenólicos (mg/g)	Flavonoides (mg/g)	Carotenoides (µg/g)
CHI 3 (etanol 70%)	90,12 ± 4,41 ^e	23,15± 0,07 ^d	$0,26 \pm 0,03^{c}$	-	12,1 ± 0,21 ^d	11,6 ± 0,72 ^a	-
CHI 5 (3:1 etanol e oleína)	502,75± 9,7 ^d	73,09± 0,04 ^a	0,28 ±0,01 °	-	10,4 ± 0,1°	$6,45 \pm 0,35^{b}$	$312,3 \pm 5,2^{\circ}$
CHI 6 (1:1 etanol e oleína)	$614,51 \pm 5,8^{b}$	$37,60 \pm 0,13^{b}$	$1,08 \pm 0,11^a$	-	$19,9 \pm 0,4^{a}$	$11,9 \pm 0,73^a$	$345,4 \pm 3,8^{b}$
CHI 7 (1:3 etanol e oleína)	$671,37 \pm 7,35^{a}$	$36,91 \pm 0,15^{c}$	$1,26 \pm 0,05^{a}$	-	$20,9 \pm 0,7^{a}$	$11,97 \pm 0,7^{a}$	368,2± 4,6 ^a
CHI8 (oleína)	$557,9 \pm 6,14^{c}$	7,25 ±0,06 ^e	$0,63 \pm 0,01^{b}$	-	$17,9 \pm 0,6^{b}$	$3,5 \pm 0,45^{c}$	320± 3,5°
CAR 3 (etanol 70%)	105,02 ± 3,1 ^d	$31,0 \pm 0,3^{b}$	-	0,32 ±0,02 ^b	$25,2 \pm 0,1^{b}$	$17,18 \pm 0,3^{b}$	-
CAR 5 (3:1 etanol e oleína)	$187,83 \pm 5,35^{c}$	$45,53 \pm 0,05^{a}$	-	$0,28 \pm 0,01^{b}$	15,6 ± 0,1 ^d	$14,93 \pm 0,5^{b}$	$250,31 \pm 6,4^{b}$
CAR 6 (1:1 etanol e oleína)	$295,71 \pm 6,58^{b}$	18,37± 0,13 ^d	-	0.32 ± 0.32^{b}	$27,6 \pm 0,8^{a}$	$24,98 \pm 0,98^a$	$268,55 \pm 5,25^{ab}$
CAR 7 (1:3 etanol e oleína)	$359,55 \pm 5,98^a$	19,23± 0,27°	-	$0,46 \pm 0,05^{a}$	$28 \pm 0,2^{a}$	25,51 ± 1,25 ^a	277.8 ± 4.78^{a}
CAR 8 (oleína)	$202,99 \pm 6,45^{\circ}$	1,27± 0,03 ^e	-	$0,17 \pm 0,01^{c}$	$22,1 \pm 0,1^{c}$	14,66 ± 1,4b	$212,4 \pm 6,12^{c}$

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade CHI (Chicória) e CAR (Cariru). Saponinas totais (mg diosgenina / g), Fenólicos (mg de ácido gálico / g), Flavonoides (mg quercetina / g), Antocianinas (mg cianidina-3-glicosídeo/ g) e Carotenoides Totais (µg zeaxantina / g).

Tabela 07 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 2º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	FRAP (µM FeSO₄/g)	DPPH (µM trolox/g)	L*	a*	b*	ΔΕ
CHI 3 (etanol 70%)	292,1 ± 15,09 ^e	22,21 ± 1,2 ^d	18,74 ± 0,81	-1,64 ± 0,01	9,88 ± 0,56	75,47 ± 0,91
CHI 5 (3:1 etanol e oleína)	$2434,1 \pm 40,25^d$	28.9 ± 1.69^{d}	$23,81 \pm 0,7$	$-1,65 \pm 0,02$	12,11 ± 0,9	$70,6 \pm 1,1$
CHI 6 (1:1 etanol e oleína)	5512,6 ± 26,8 ^b	49,56 ± 2,14 ^b	$24,24 \pm 0,92$	-4,23 ± 0,01	$17,18 \pm 0,44$	$70,93 \pm 0,83$
CHI 7 (1:3 etanol e oleína)	6451,8 ± 11,9 ^a	65,25 ± 1,53 ^a	24,15 ± 0,84	$-2,66 \pm 0,02$	$12,70 \pm 0,58$	$70,35 \pm 0,55$
CHI8 (oleína)	4998,25 ± 38,48°	$39,98 \pm 3,5^{c}$	$23,1 \pm 0,6$	$-0,61 \pm 0,01$	$13,68 \pm 0,76$	$71,46 \pm 0,68$
CAR 3 (etanol 70%)	355,42 ± 20,1 ^e	45,8 ± 1,4 ^{ab}	20,17 ± 0,61	-0,45 ± 0,01	$7,3 \pm 0,13$	73,92 ± 0,92
CAR 5 (3:1 etanol e oleína)	1420,95 ± 13,2 ^d	$51,2 \pm 2,95^{a}b$	$26,14 \pm 0,54$	$-5,05 \pm 0,02$	$19,67 \pm 0,77$	$69,58 \pm 0,85$
CAR 6 (1:1 etanol e oleína)	4865,02 ± 24,58 ^b	53.6 ± 3.24^{ab}	$32,40 \pm 0,6$	$-6,73 \pm 0,03$	$24,83 \pm 0,86$	$64,99 \pm 0,99$
CAR 7 (1:3 etanol e oleína)	$7014,64 \pm 45,65^{a}$	$57,12 \pm 6,69^a$	$23,69 \pm 0,99$	$-3,08 \pm 0,03$	15,8 ± 0,12	71,84 ± 1,16
CAR 8 (oleína)	2393,83 ± 13,84°	$41,3 \pm 3,55^{b}$	$27,6 \pm 0,99$	-0.09 ± 0.01	$4,77 \pm 0,14$	66,46± 0,99

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru).

.

Ao observar as tabelas de 06 e 07, contatou-se que a incorporação da oleína no processo de extração possibilitou uma melhora na captura dos compostos bioativos, onde a variação na proporção oleína e etanol proporcionou uma diferença estatística significativa entre os extratos das amostras. Sendo a proporção de 1:3 de etanol e oleína que se apresentou como melhor resposta para extração dos compostos bioativos e capacidade antioxidante para as amostras de chicória e cariru.

Destaca-se que a incorporação de um solvente apolar possibilitou um arraste mais eficiente dos compostos, pois devido a diversidade de ligações ou forças intermoleculares possibilitou tal eficiência em relação apenas a utilização do etanol como mostra a 1º fase de extração.

Tal peculiaridade pode ser observado nas análises de bioativos, com destaque para as saponinas totais que são substâncias químicas que possuem uma cadeia formada por uma parte polar e apolar e dos carotenoides.

Em relação a coloração dos extratos, tabela 07, a incorporação da oleína no processo de extração possibilitou uma coloração mais verde do que a extração da 1º fase utilizando apenas etanol, demostrando que a incorporação da oleína aumentou a captura de clorofila, além do produzir um extrato mais luminoso.

Na figura 22 encontra-se o PCA da 2º fase de extração ao avaliar a proporção de solventes.

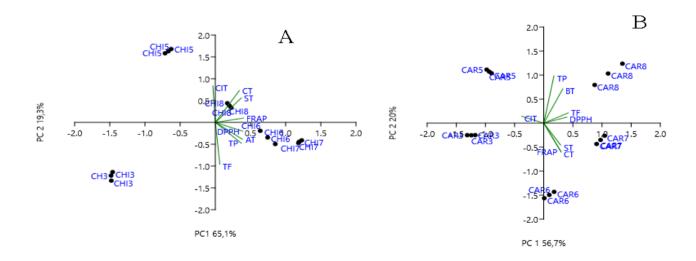


Figura 22 – Avalição por PCA da 2° fase de extração, onde A é a Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Ao avaliar a figura 22, pode-se visualizar os efeitos das diversas proporções de mistura de solventes entre etanol e oleína, proporcionando uma variação nos resultados das amostras de chicória e cariru, onde a proporção 1:3 de etanol e oleína se mostrou mais eficiente na extração das biomoléculas, pois os extratos de cariru (CAR 7) e chicória (CHI 7) encontram-se na direção dos vetores (AT, FT, FIT, FRAP, DPPH, Clt, ST e BT), apresentando maior variância em relação aos demais.

Com base nos resultados, para fase 3º de extração foi utilizado a proporção 1:3 de etanol e oleína, sendo o etanol na concentração de 70%.

5.2.3 - 3° fase de extração: avaliação da amplitude do equipamento

Na tabela 08 encontra-se os resultados dos compostos bioativos provenientes da 3º fase de extração, onde se avaliou a amplitude do equipamento. Enquanto que na tabela 09 estam os resultados da capacidade antioxidante e coloração dos extratos.

Tabela 08- Resultados dos compostos bioativos da 3º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	Saponinas (mg/g)	Clorofila (µg/ml)	Antocianinas (mg/g)	Betalaínas (mg/g)	Fenólicos (mg/g)	Flavonoides (mg/g)	Carotenoides (µg/g)
CHI 9 (Amplitude A 50%)	581,21 ± 4,5°	23,21± 0,15 ^d	1,01 ± 0,02°	-	17,1 ± 0,3°	9,15 ± 0,2 ^b	342,4 ± 4,4°
CHI 10 (Amplitude A 60%)	$610,76 \pm 6,5^{b}$	24,98± 0,12°	$1,09 \pm 0,04$ ^{bc}	-	$18,56 \pm 0,4^{bc}$	$10,12 \pm 0,32^{b}$	$356,7 \pm 3,82^{b}$
CHI 7 (Amplitude A 70%)	673,56± 7,9 ^a	37.4 ± 0.15^{b}	$1,25 \pm 0,05^{a}$	-	20.8 ± 0.6^{a}	11,51 ± 0,81 ^a	370,2 ± 5,1 ^a
CHI 11 (AMPLITUDE A 80%)	$668,98 \pm 7,9^a$	$38,34 \pm 0,23^a$	$1,18 \pm 0,06^{ab}$	-	$19,1 \pm 0,5^{b}$	$10,58 \pm 0,55^{ab}$	371,2 ± 3,4 ^a
CAR 9 (Amplitude A 50%)	$300,12 \pm 3,78^{\circ}$	$28,90 \pm 0.8^{c}$	-	0,36 ± 0,01 ^a	21,67 ± 1,1°	20.9 ± 0.2^{c}	$256,15 \pm 3,65^{b}$
CAR10 (Amplitude A 60%)	$326,87 \pm 5,98^{b}$	$32,23 \pm 0,43^{b}$	-	$0,41 \pm 0,02^a$	$24,98 \pm 0,9^{b}$	$22,45 \pm 0,31$ ^{bc}	264,12 ± 4,68 ^b
CAR7 (Amplitude A 70%)	350,01± 6,01 ^a	33,23± 0,27 ^b	-	0.46 ± 0.03 a	$28,1 \pm 0,1^{a}$	25,51 ± 1,25 ^a	$279,5 \pm 4,48^{a}$
CAR 11 (Amplitude A 80%)	354,31 ± 7,21 ^a	$35,91 \pm 0,26^a$	-	$0,44 \pm 0,02^{a}$	26.3 ± 0.8^{ab}	$24,67 \pm 0,6^{ab}$	280 ± 3,1 ^a

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru). Saponinas totais (mg diosgenina / g), Fenólicos (mg de ácido gálico / g), Flavonoides (mg quercetina / g), Antocianinas (mg cianidina-3-glicosídeo/ g) e Carotenoides Totais (µg zeaxantina / g).

Tabela 09 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 3º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	FRAP (µM FeSO₄/g)	DPPH (µM trolox/g)	L*	a*	b*	ΔΕ
CHI 9 (Amplitude A 50%)	5812,3 ± 25,9°	58,12 ± 1,7 ^b	25,35 ± 0,25	0.04 ± 0.01	$7,12 \pm 0,2$	$68,38 \pm 0,48$
CHI 10 (Amplitude A 60%)	6133,7 ± 16,7 ^b	$62,45 \pm 1,67^{ab}$	24,76 ± 0,88	-4,11 ± 0,02	$15,29 \pm 0,6$	71,56 ± 0,62
CHI 7 (Amplitude A 70%)	6441.8 ± 12.2^{a}	$65,1 \pm 1,43^a$	24,15 ± 0,75	-2,66 ± 0,01	12,71 ± 0,11	70,35 ± 0,95
CHI 11 (Amplitude A 80%)	$6489,6 \pm 8,91^a$	$64,9 \pm 2,98^{ab}$	$25,32 \pm 0,56$	-7,47 ± 0,03	$20,93 \pm 0,33$	$68,5 \pm 0,55$
CAR 9 (Amplitude A 50%)	6387,89 ± 18,76 ^b	51,2 ± 1,2 ^a	27,82 ± 0,18	-4,24 ± 0,04	16,81 ± 0,81	69,89 ± 0,93
CAR10 (Amplitude A 60%)	6478,98 ± 21,31 ^b	$53,4 \pm 1,4^{a}$	$25,32 \pm 0,68$	-1,71 ± 0,02	$12,76 \pm 0,9$	$72,70 \pm 0,7$
CAR7 (Amplitude A 70%)	$7034,04 \pm 42,65^a$	$58,12 \pm 3,2^{a}$	$24,69 \pm 0,99$	-3,14 ± 0,05	14.8 ± 0.92	$70,84 \pm 0,81$
CAR 11 (Amplitude A 80%)	$6991,19 \pm 35,76^{a}$	$58,2 \pm 1,25^a$	$26,82 \pm 0,86$	$0,45 \pm 0,01$	$8,45 \pm 0,5$	70.9 ± 0.6

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru).

Ao avaliar a tabela 08 e 09, nota-se que a variável amplitude gerou variações nos resultados obtidos de compostos bioativos e capacidade antioxidante, onde apresentaram diferença estatística significativa entre os extratos das amostras de chicória e cariru. Além de provocar variações na coloração dos extratos, porém não houve uma grande variação na luminosidade.

Dependendo do composto de interesse a intensidade da amplitude aplicada no processo afeta o teor da concentração da biomolécula de interesse. Ao analisar a amplitude de 70% e 80%, que apresentaram os maiores valores, não apresentaram diferença estatística significativa entre os resultados obtidos de FRAP, DPPH, flavonoides, saponinas, carotenoides, fenólicos para o cariru, antocianinas e betalaínas. No entanto, em virtude de se obter um processo com teor máximo de compostos bioativos e capacidade antioxidante com baixo gasto de energia, a amplitude de 70% preenche esse quesito, pois apresenta um gasto enérgico de 6.951J (Joule) em relação a amplitude de 80% com 10.268J, sendo uma economia de energia de 32,3% para a chicória.

Em relação ao cariru o gasto energético da amplitude de 70% foi de 6.459J e para 80% de 10.542, sendo uma economia energética de 38,8%.

Na figura 23 encontra-se os gráficos da análise de PCA da 3º fase de extração.

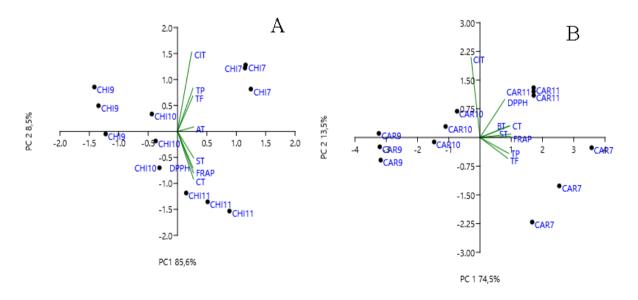


Figura 23 – Avalição por PCA da 3° fase de extração, onde A é a Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Ao observar a figura 23, contata-se o efeito da variação da amplitude nas amostras de chicória e cariru, onde os extratos de chicória (CHI 7) e cariru (CAR 7) apresentaram as maiores variações em relação aos demais.

Com base nos resultados, para fase 4º de extração foi utilizado a amplitude do equipamento de70% que apresentou as melhores condições de extração.

5.2.4 - 4° fase de extração: avaliação da temperatura de extração

Na tabela 10 encontra-se a influência decorrente da variação da temperatura aplicada nas amostras de cariru e chicória para extração de compostos bioativos, enquanto que na tabela 11 encontra-se os resultados decorrente da capacidade antioxidante e análise de cor.

Tabela 10 - Resultados dos compostos bioativos da 4º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	Saponinas (mg/g)	Clorofila (µg/ml)	Antocianinas (mg/g)	Betalaínas (mg/g)	Fenólicos (mg/g)	Flavonoides (mg/g)	Carotenoides (µg/g)
CHI 7 (20°C)	661,1 ± 6,94°	$37,1 \pm 0,2^a$	$1,24 \pm 0,04^{a}$	-	$20,6 \pm 0,5^{d}$	11,5 ± 0,34 ^d	$375,8 \pm 7,4^{c}$
CHI 12 (30°C)	659,12 ±7,97 °	28,12 ± 1,12 ^c	$1,25 \pm 0,04^{a}$	-	25,12± 1,2 ^c	$23,42 \pm 0,3^{b}$	$572,4 \pm 5,8^{b}$
CHI 13 (40°C)	$700,23 \pm 8,22^{ab}$	32,55 ± 1,05 ^b	$1,28 \pm 0,02^a$	-	34,23± 1,5 ^a	$27,14 \pm 0,41^a$	$665,8 \pm 6,92^a$
CHI 14 (50°C)	$712,32 \pm 9,12^a$	$31,45 \pm 1,43$ ^{bc}	$1,24 \pm 0,02^{a}$	-	29,41± 0,91 ^b	18,55 ± 0,21°	659,8 ± 5,12 ^a
CAR 7 (20°C)	281,35± 9,14 ^b	19,56± 0,3°	-	$0,47 \pm 0,02^a$	28 ± 0,1 °	25,31 ± 1,1 ^a	282,4 ± 3,2 ^d
CAR 12 (30°C)	$641,1 \pm 5,8^{a}$	32,15 ± 1,32 ^a	-	$0,48 \pm 0,01^{a}$	34,68 ±0,95 ^a	$26,9 \pm 0,11^a$	$451,42 \pm 3,8^{a}$
CAR 13 (40°C)	$652,42 \pm 9,3^{a}$	$29,78 \pm 1,42^{ab}$	-	$0,56 \pm 0,02^{a}$	$35,12 \pm 0,65^{a}$	$24,7 \pm 0,65^{a}$	$432,5 \pm 4,3^{b}$
CAR 14 (50°C)	$659,1 \pm 4,6^{a}$	26 ± 1,21 ^b	-	$0,51 \pm 0,03^{a}$	$31,55 \pm 0,91^{b}$	$20,12 \pm 0,22^{b}$	$412,45 \pm 3,7^{c}$

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru). Saponinas totais (mg diosgenina / g), Fenólicos (mg de ácido gálico / g), Flavonoides (mg quercetina / g), Antocianinas (mg cianidina-3-glicosídeo/ g) e Carotenoides Totais (μg zeaxantina / g).

Tabela 11 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 4º fase de extração da chicória e cariru

Extratos	FRAP (µM FeSO₄/g)	DPPH (µM trolox/g)	L*	a*	b*	ΔΕ
CHI 7 (20°C)	6399,9 ± 8,2°	$65,25 \pm 1,53$ ^{bc}	24,15 ± 0,5	-2,66 ± 0,01	12,71 ± 0,93	$70,35 \pm 0,95$
CHI 12 (30°C)	$6623,4 \pm 20,4^{b}$	$69,23 \pm 2,56^{ab}$	23,64 ± 0,22	$-2,27 \pm 0,02$	$13,58 \pm 0,86$	$70,93 \pm 0,39$
CHI 13 (40°C)	$6891,2 \pm 28,8^{a}$	74,56 ± 1,02 ^a	20,71 ± 0,91	$-0,65 \pm 0,03$	10,84 ± 0,26	73,57 ± 0,71
CHI 14 (50°C)	$6918,4 \pm 16,6^a$	61,89 ± 1,23°	28,51 ± 0,54	$-3,39 \pm 0,01$	$13,83 \pm 0,33$	$66,18 \pm 0,19$
CAR 7 (20°C)	7001,1 ± 42,2 ^d	57,12 ± 6,69 ^b	24,69 ± 0,93	-3,14 ± 0,05	14,8 ± 0,4	70,84 ± 0,81
CAR 12 (30°C)	8143,5 ± 23,55 ^a	71,2 ± 1,34 ^a	20,25 ± 0,55	$0,16 \pm 0,03$	$9,57 \pm 0,77$	$73,95 \pm 0,59$
CAR 13 (40°C)	7999,2± 18,5 ^b	$65,9 \pm 2,09^{ab}$	$23,00 \pm 0,91$	$-2,2 \pm 0,03$	$12,46 \pm 0,56$	$71,37 \pm 0,39$
CAR 14 (50°C)	$6812,6 \pm 25,8^{\circ}$	$60,12 \pm 1,87^{ab}$	$23,78 \pm 0,82$	$-4,52 \pm 0,02$	$16,43 \pm 0,24$	$71,28 \pm 0,87$

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru).

Ao avaliar o efeito da temperatura aplicada no extrato, nota-se que houve uma diferença estatística significativa entre os extratos das amostras. Para o cariru a utilização da temperatura de 30°C se mostrou mais efetiva para extração das biomoléculas, enquanto que para chicória a temperatura de 40°C possibilitou uma melhor extração dos compostos.

Ao avaliar a aplicação da temperatura na extração do ultrassom, notou-se que dependo da substância a ser extraída, a temperatura pode facilitar a incorporação das substâncias da matriz ao solvente, no entanto, a maioria dos compostos bioativos são termolábeis (ALARA et al., 2021) e a utilização de altas temperaturas, como no caso de 50°C, apresentou um efeito destruidor da estrutura química durante a extração com o ultrassom dos compostos, com exceção das saponinas que são moléculas que se apresentaram mais termo resistentes.

Ressalta-se que o efeito da cavitação gerado pelo ultrassom possibilita a permeabilidade ou destruição da membrana celular, possibilitado a entrado do solvente e o arraste dos compostos (ROSELLÓ-SOTO et al., 2015; FU et al., 2020). Sendo assim, a aplicação da temperatura sobre a oleína durante a extração, tornou o óleo menos viscoso, o que pode ter facilitado na incorporação dos compostos pelo solvente. Outros autores também observaram os efeitos benéficos de aplicação da temperatura durante a extração com óleos, como Ordóñez-Santos et al., (2015) que utilizou a extração assistida por ultrassom com óleo de soja para extrair os carotenoides das amostras de pêssego (*Bactris gasipaes*) e observou um efeito favorável na extração ao aplicar diferentes faixas de temperatura de 25 °C a 45°C. GOULA et al., (2017) ao extrair por meio do ultrassom carotenoides das cascas de romã (*Punica granatum*), observou que a variação da temperatura influenciou no rendimento dos compostos bioativos ao utilizar o óleo de soja e óleo de girassol como solvente, obtendo os melhores resultados com a temperatura de 51,5°C.

Na figura 24 encontra-se o PCA da influência da temperatura nos compostos bioativos e capacidade antioxidante nas amostras de cariru e chicória.

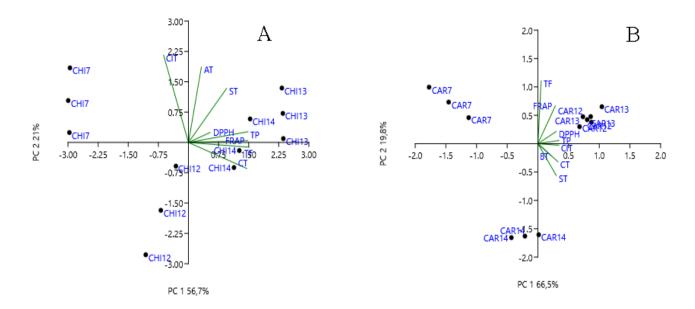


Figura 24 – Avalição por PCA da 4° fase de extração, onde A é a Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Ao analisar a figura 24, pode-se observar que a temperatura de 30°C foi a que apresentou uma maior variação nos resultados do cariru (CAR 12), enquanto que para chicória (CHI 13) foi na temperatura de 40°C. Desta forma, ao analisar os dois extratos pode-se constatar essas variações na figura 24, que estam indicadas pelos vetores (AT, FT, FIT, FRAP, DPPH, Clt, ST e BT).

Com base nesses resultados, tabela 10 e 11, utilizou-se a temperatura de 30°C para cariru e 40°C para chicória para avaliar a última etapa de extração.

5.2.5 - 5° fase de extração: avaliação da cinética de extração

Na tabela 12 encontra-se a influência decorrente da variação de tempo aplicada nas amostras de cariru e chicória para extração de compostos bioativos, enquanto que na tabela 13 encontra-se os resultados decorrente da capacidade antioxidante e análise de cor.

Tabela 12 - Resultados dos compostos bioativos da 5° fase de extração da chicória e cariru.

Extratos	Saponinas (mg/g)	Clorofila (µg/ml)	Antocianina s (mg/g)	Betalaínas (mg/g)	Fenólicos (mg/g)	Flavonoides (mg/g)	Carotenoides (µg/g)
CHI 15 (5 min)	501,43 ± 12,1°	31,51 ± 1,35 ^a	1,15± 0,45 ^a	-	$32,9 \pm 1,2^{c}$	$27.4 \pm 0.3^{\circ}$	658,55± 12,54°
CHI 13 (10 min)	$635,24 \pm 9,57^{b}$	$32,1 \pm 1,0^a$	1,27 ± 0,02 ^a	-	$34,5 \pm 1,25b^{c}$	28.8 ± 0.9^{bc}	662,4± 6,8°
CHI 16 (15 min)	$700,5 \pm 8,1^{a}$	33,64 ± 1,1a	1,45± 0,5 ^a	-	39,2 ± 0,95 ^a	$32,21 \pm 0,85^a$	931,15± 13,34°
CHI 17 (20 min)	$732,59 \pm 11,92^{a}$	$23,74 \pm 1,54^{b}$	1,29± 0,3 ^a	-	37.9 ± 0.45^{ab}	$30,44 \pm 0,44^{ab}$	845,34± 14,2 ^b
CAR 15 (5 min)	578,98 ± 12,56°	29,98 ± 1,45 ^b	-	$0,57 \pm 0,01^{b}$	$33,5 \pm 0,9^{b}$	$25,98 \pm 0,68^{b}$	598,21 ±10,98 ^b
CAR 13 (10 min)	$601,78 \pm 16,98$ ^{bc}	29,78 ± 1,42 ^b	-	0,63± 0,02 ^a	$34,68 \pm 0,91^{ab}$	27.7 ± 0.91 ab	670,9± 15,34 ^a
CAR 16 (15 min)	$655,2 \pm 5,3^{ab}$	$35,25 \pm 0,8^{ab}$	-	$0,65 \pm 0,02^{a}$	$37,5 \pm 0,65^{a}$	$30,89 \pm 0,94^{a}$	$683,21 \pm 8,2^{a}$
CAR 17 (20 min)	$663,98 \pm 20,1^{a}$	$36,66 \pm 1,09^a$	-	$0,61 \pm 0,01^{ab}$	$26,7 \pm 0,76^{c}$	25,91 ± 1 ^b	$451,42 \pm 3,8^{\circ}$

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru). Saponinas totais (mg diosgenina / g), Fenólicos (mg de ácido gálico / g), Flavonoides (mg quercetina / g), Antocianinas (mg cianidina-3-glicosídeo/ g) e Carotenoides Totais (µg zeaxantina / g).

Tabela 13 - Resultados da atividade antioxidante e coloração dos extratos da 5º fase de extração da chicória e cariru.

Extrato	FRAP (µM FeSO₄/g)	DPPH (µM trolox/g)	L*	a*	b*	ΔΕ
CHI 15 (5 min)	5823,2 ± 9,86 ^d	74,56 ± 1,02°	$20,53 \pm 0,41$	-0.73 ± 0.04	11,01 ± 0,91	73,76 ± 0,71
CHI 13 (10 min)	6901,2± 26,8°	$81,88 \pm 2,12^{b}$	20,71 ± 0,81	-0.65 ± 0.05	10,84 ± 0,82	$73,57 \pm 0,92$
CHI 16 (15 min)	$8036,48 \pm 12,8^{a}$	86,3± 1,8 ^a	$21,89 \pm 0,28$	-0.25 ± 0.03	$10,42 \pm 0,67$	$72,56 \pm 0,86$
CHI 17 (20 min)	$7589,8 \pm 16,9^{b}$	83,67 ± 1,12 ^{ab}	$23,6 \pm 0,56$	0.88 ± 0.03	$7,65 \pm 0,81$	$70,52 \pm 0,99$
CAR 15 (5 min)	7999,2 ± 18,5°	73,98 ± 2.1 ^a	18,06 ± 0,91	$1,54 \pm 0,04$	8,28 ± 0,58	76,09 ± 0,12
CAR 13 (10 min)	9428,2 ±13,1 b	$75,9 \pm 2,09^{b}$	$20,25 \pm 0,24$	$0,16 \pm 0,03$	$9,57 \pm 0,63$	$73,95 \pm 0,23$
CAR 16 (15 min)	9834,98 ± 18,9 ^a	$75,33 \pm 1,53^a$	$18,92 \pm 0,64$	$1,67 \pm 0,02$	$7,47 \pm 0,71$	$75,2 \pm 0,34$
CAR 17 (20 min)	8812,44 ± 23,9 ^d	$73,76 \pm 1,73^a$	$18,85 \pm 0,78$	$1,12 \pm 0,03$	$8,49 \pm 0,55$	$75,3 \pm 0,18$

Legenda: Médias de três repetições ± desvio padrão. Em cada linha, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. CHI (Chicória) e CAR (Cariru).

Ao avaliar o período de extração dos compostos do cariru e chicória presentes na tabela 12 e 13, pode-se perceber que a variação no tempo de extração causou uma diferença estatística significativa entre os extratos das amostras, nos intervalos de 5, 10, 15 e 20 minutos. Com base nessas informações o período de extração ideal dentro do intervalo analisado para chicória e cariru foi de 15 minutos.

Destaca-se que apesar das condições finais encontradas, a amostra de chicória e cariru não apresentaram grandes teores de antocianinas e betalaínas, respectivamente. No entanto, o pH dos extratos finais foi de 4,54 ± 0,8 para chicória e 4,92 ± 0,52 para cariru, estes valores revelam que os extratos apresentam um pH que possibilitam uma certa estabilidade destes compostos, já que segundo a literatura, o pH de estabilidade das betalaínas é de 3 a 7, com alta estabilidade na faixa de 4 a 6, sendo as betalaínas moléculas mais estáveis em relação a variação do pH do que antocianinas (CELLI & BROOKS, 2017; FU et al., 2020). No caso das antocianinas são mais sensíveis a variação de pH, o que pode afetar a estabilidade e função biológica da molécula, além de apresentarem variações de coloração na faixa de pH 2 a 12 (YONG & LIU, 2020).

Ressalta-se que o teor de carotenoides desta última etapa de extração superou os resultados do teor de carotenoides extraídos de maneira convencional nas folhas de cariru e chicória, onde se utilizou acetona, éter de petróleo e éter etílico conforme o método de Mercandante e Rodriguez-Amaya (1998) tendo o auxílio do Agitador/Triturador Turratec. As folhas de cariru apresentavam um teor de 540,3 ± 18,9 µg/g, enquanto que a chicória de 815,5 ± 25,8 µg/g ao extrair pelo método convencional, desta forma, a extração do ultrassom aliada a oleína apresentou-se mais eficiente para capturar desses carotenoides, apresentando um aumento na eficiência de extração de 14,18% para chicória e 26,45% para o cariru.

Na figura 25 encontra-se o PCA da influência do tempo de extração nos compostos bioativos e capacidade antioxidante nas amostras de cariru e chicória.

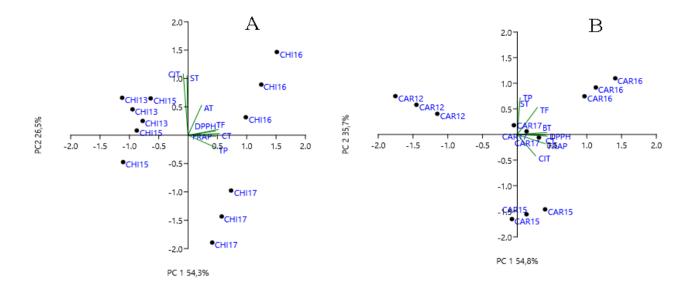


Figura 25 – Avalição por PCA da 5° fase de extração, onde A é a Chicória, B o Cariru, AT (antocianinas totais), BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Ao avaliar a figura 25, pode-se observar as variações causadas pelos diferentes intervalos de extração. Os extratos de chicória (CHI 16) e cariru (CAR16) com intervalo de extração de 15 minutos possibilitou uma melhor extração dos compostos bioativos e capacidade antioxidante indicados pelos vetores (AT, FT, FIT, FRAP, DPPH, Clt, ST e BT).

Outras pesquisam indicam que a utilização do ultrassom possibilita altos rendimentos de biomoléculas, em virtude do processo de cavitação aplicado nos extratos pelo equipamento, como demostra a pesquisa de Júnior et al., (2021) ao comparar a extração do ultrassom, micro-ondas e maceração (método convencional) para extrair compostos fenólicos das amostras de ciriguela (*Spondias purpurea* L.), constatou que a utilização do ultrassom foi mais eficiente que as demais apresentando um teor de fenólicos de 35,15 mg/g e capacidade antioxidante pelo método de FRAP 17.373,73 µmol Fe²⁺/g. Saifullah et al., (2020), ao estudar as folhas de *Leptospermum petersonii*, observou que a extração de ultrassom foi mais eficaz na captura de fenólicos (98,91 mg/g), flavonoides (76,12 mg/g) e capacidade antioxidante por DPPH (889,29 mmol/g) em relação a extração em banho shaking.

Na tabela 14 e 15 encontra-se a correlação de Person entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante da chicória e cariru respectivamente.

Tabela 14 – Correlação de Pearson dos compostos bioativos e capacidade antioxidante da chicória.

	СТ	EIT	ΛТ	Clt	CT.	СТ	FRAP	
	ГІ	ГП	Αı	Cit	<u>ي</u>	CI	FNAF	DEFI
FRAP	0,80	0,58	0,94	0,09	0,95	0,70	1,00	-
DPPH	0,89	0,74	0,93	0,11	0,87	0,79	0,95	1,00

Legenda: AT (antocianinas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Tabela 15 – Correlação de Pearson dos compostos bioativos e capacidade antioxidante do cariru.

	FT	FIT	ВТ	Clt	ST	СТ	FRAP	DPPH
FRAP	0,63	0,86	0,80	0,36	0,90	0,78	1,00	-
DPPH	0,75	0,87	0,91	0,42	0,87	0,73	0,87	1,00

Legenda: BT (betalaínas totais), FT (fenólicos totais), FIT (flavonoides totais), Clt (clorofila total), ST (saponinas totais) e CT (carotenoides totais).

Destaca-se que ao avaliar a correlação de Pearson calculada nas tabelas 13 e 14, pode-se observar a forte correlação positiva entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante, com exceção da clorofila que apresenta uma correlação fraca com capacidade antioxidante. Por meio destes dados, tabela 13 e 14, constata-se que os compostos bioativos influenciam na atividade antioxidante, porém não são os únicos responsáveis pela mesma, em virtude de existir outros fatores que influenciam na capacidade antioxidante, como os minerais e outros compostos (SANTOS FILHO et al., 2020).

Desta forma, ao avaliar as extrações das folhas de cariru e chicória pelo ultrassom utilizando solventes verdes, observou que para se encontrar os maiores teores de bioativos e capacidade antioxidante para chicória é necessário utilizar o etanol na concentração de 70%, na proporção de 1:3 de etanol e oleína, utilizando uma amplitude de 70%, a 40°C por 15 minutos. Enquanto que para as folhas de cariru a concentração de etanol deve ser de 70%, na proporção1:3 de etanol e oleína, utilizando a amplitude do ultrassom a 70%, na temperatura de 30°C por 15 minutos.

Na figura 26, encontra-se a imagem do extrato do cariru e chicória com os parâmetros de melhor extração dos compostos bioativos e capacidade antioxidante.

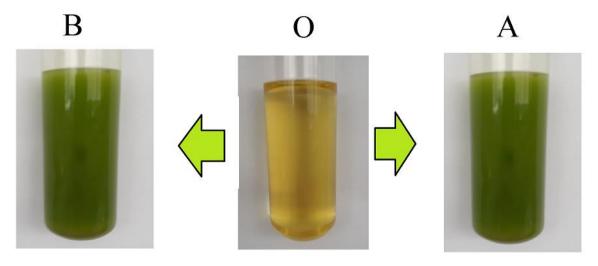


Figura 26 – Coloração do extrato, onde A é o extrato do cariru, B da chicória e
 O a oleína pura.

Com base nos resultados desta pesquisa a utilização do ultrassom aliado a utilização de solventes verdes (etanol e oleína) proporcionou uma boa extração dos compostos bioativos. Biomoléculas que apresentam inúmeros propriedades biológicas, como no caso dos compostos fenólicos que proporcionam atuações que possibilitam a capturar de espécies reativas de oxigênio, nitrogênio e peróxidos em decomposição, por meio do potencial redox, eliminação de eletrófilos, a possibilidade de inibição da nitrosação, capturar de metais pro oxidantes, o potencial de produção de peróxido de hidrogênio na presença de certos metais, a capacidade de modular algumas atividades enzimáticas, a possibilidade de interação com macromoléculas como as proteínas e, por fim, podem inibir enzimas envolvidas na geração de radicais livres (CHEYNIER, 2012; BARTWAL et al., 2013; KAPRAVELOU et al., 2015; MARTINS et al., 2016; SARKAR & SHETTY, 2018; GRANATO et al., 2020). Além de algumas estruturas fenólicas apresentarem uma alta atividade antimicrobiana, pois causam danos à membrana citoplasmática (TSUCHIYA & IINUMA, 2000), interferências na inibição da síntese de ácidos nucleicos (PLAPER et al., 2003) e do metabolismo energético (HARAGUCHI et al., 1998).

Em relação a clorofila dependendo da forma de armazenamento do extrato, a clorofila pode atuar com pró-oxidante de compostos, no entanto, pesquisas mostram que caso o extrato seja protegido da luz e temperatura a clorofila e seus derivados podem apresentar propriedades biológicas a saúde, como ação anti-inflamatória, atividades antimutagênicas, captura de mutagênicos, modulação do metabolismo

xenobiótico, indução de apoptose dentre outras propriedades (NAGINI et al., 2015; SOLYMOSI & MYSLIWA-KURDZIEL, 2017; KANG et al., 2018; ZHENG et al., 2018; ZEPKA et al., 2019).

No caso das saponinas podem apresentar diversas propriedades biológicas como atividade antitumoral, pois possibilita a redução da viabilidade celular, induz a apoptose, inibe a neogênese sanguínea do tumor e o crescimento, restringir o acúmulo de gordura no fígado, influencia na regulação do açúcar no sangue, prevenir a gota, aliviar a hiperuricemia (excesso de ácido úrico no sangue), desempenha atividade antibacteriana e antivirais ,em virtude da natureza anfipática da molécula que ajuda a penetrar nas membranas biológicas de patógenos e a torná-los permeáveis, além de muitas outras propriedades biológicas que estão em fase de estudos (LIN et al., 2016; LUO et al., 2016; SINGH et al., 2017; ZHAO et al., 2018; GÓRAL & WOJCIECHOWSKI, 2020).

Por fim pode se destacar as propriedades biológicas das betalaínas que podem desempenhar diversas propriedades farmacológicas, tais como participar ativamente na eliminação de radicais livres e, consequentemente, pode prevenir o aparecimento de câncer e doenças cardiovasculares, apresenta atividade antimicrobiana por meio da captura dos cátions internos indispensáveis (Ca^{2 +} Fe ²⁺ e Mg²⁺), produz efeitos adversos na estrutura, função e permeabilidade da membrana celular dos microrganismos. A ação antimicrobiana das betalaínas já foi reportado contra várias bactérias gram-positiva (Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Escherichia faecalis, Listeria monocytogenes), gram-negativas (Escherichia coli, Proteus mirabilis, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella typhi Ty2, Yersinia enterocolitica, Klebsiella pneumonia) e alguns fungos (Candida albicans, Rhizoctonia solani, Fusarium oxysporum, Cladosporium herbarum, Botrytis cinerea, Aspergillus flavus) (HILOU et al., 2006; TENORE et al., 2012; GENGATHARAN et al., 2015; KHAN & GIRIDHAR, 2015; FU et al., 2020). Por fim, pode se citar o potencial efeito protetor de DNA (pré-tratamento de células HT-29 com betalaínas reduziu significativamente o dano ao DNA induzido por peróxido de hidrogênio) dentre outras possibilidades farmacológicas (ESATBEYOGLU et al., 2014)

5.3 – MODELAGEM MATEMÁTICA

Na tabela 16 e 17, encontra-se os parâmetros de ajuste do modelo cinético de transferência de massa do cariru e chicória, respectivamente.

Tabela 16 – Modelagem matemática dos compostos bioativos do cariru

Componente	Fenólicos	Flavonoides	Betalaínas	Carotenoides	Saponinas	Clorofila total
P1	$0,033 \pm 0,002$	$0,028 \pm 0,001$	6,317e-4 ± 1,04E ⁻⁵	6,01e-4 ± 6,1 E ⁻⁵	0,645 ± 0,01	3,46e-5 ± 1,79E ⁻⁶
P2	14,61 ± 0,1	$0,504 \pm 0,21$	$0,469 \pm 6,63 E^{-2}$	1,07 ±0,89	$0,431 \pm 0,07$	0.354 ± 0.10
R^2	0,932	0,979	0,997	0,901	0,994	0,976
χ^2	2,09E ⁻⁰⁵	4,21E ⁻⁰⁶	2,80 E ⁻¹⁰	1,13E ⁻⁰⁸	5,85E ⁻⁰⁴	7,06E ⁻¹²

Tabela 17 – Modelagem matemática dos compostos bioativos da chicória.

Componente	Fenólicos	Flavonoides	Antocianinas Totais	Carotenoides	Saponinas	Clorofila total
P1	0.037 ± 0.0011	0,0307 ± 8,02E ⁻⁴	0,00135 ± 4,97 E ⁻⁵	$8,62E^{-4} \pm 7,75E^{-5}$	$0,723 \pm 0,01$	3,02E ⁻⁵ ± 2,21E ⁻⁶
P2	0.39 ± 0.077	$0,427 \pm 0,08$	$0,371 \pm 0,0961$	$0,243 \pm 0,09$	$0,224 \pm 0,01$	19381,53 ± 0,034
R^2	0,991	0,993	0,987	0,950	0,998	0,920
χ^2	2,96E ⁻⁰⁶	1,58E ⁻⁰⁶	5,62E ⁻⁰⁹	8,84E ⁻⁰⁹	1,72E ⁻⁰⁴	1,96E ⁻¹¹

Ao avaliar os parâmetros de ajustes do modelo de transferência de massa, nota-se que tanto para chicória como cariru apresentaram um R^2 elevado, acima de 0,9, além de um χ^2 com valores pequenos, onde o teste chi-quadrado serve para avaliar quantitativamente a relação entre o resultado de um experimento e a distribuição esperada para o fenômeno, ou seja, pode demonstrar com quanta certeza os valores

observados podem ser aceitos quando regidos pela modelagem matemática teoria em questão. Desta forma, com base nos dados observados das tabelas, o modelo cinético de transferência de massa aplicado pode descrever bem os dados experimentais.

Com base nos dados dos modelos pode-se estimar valores de compostos bioativos e avaliar a eficiência do modelo proposto com os dados obtidos ao longo das extrações. Esta comparação encontra-se nas tabelas 18 e 19, para a chicória, e cariru, respectivamente.

Tabela 18 – Comparação da modelagem com os resultados encontrados da chicória.

Período	Fenó	licos	Flavor	noides	Antocia	ninas	Carote	noides	Clord	ofila	Sapo	ninas
(minutos)	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R
5	3,15E ^{-02a}	3,29E ^{-02a}	2,69E ^{-02a}	2,74E ^{-02a}	1,12E ^{-03a}	1,15E ^{-03a}	5,96E ^{-04a}	6,59E ^{-04a}	3,02E ^{-05a}	3,15E ^{-05a}	4,87E ^{-01a}	5,01E ^{-01a}
10	3,61E ^{-02a}	3,45E ^{-02a}	3,02E ^{-02a}	2,88E ^{-02a}	1,31E ^{-03a}	1,27E ^{-03a}	7,69E ^{-04a}	6,62E ^{-04a}	3,02E ^{-05a}	3,21E ^{-05a}	6,46E ^{-01a}	6,35E ^{-01a}
15	3,68E ^{-02a}	3,92E ^{-02a}	3,06E ^{-02a}	3,22E ^{-02a}	1,34E ^{-03a}	1,45E ^{-03a}	8,26E ^{-04a}	9,31E ^{-04a}	3,02E ^{-05a}	3,36E ^{-05a}	6,98E ^{-01a}	7,01E ^{-01a}
20	3,70E ^{-02a}	3,79E ^{-02a}	3,07E ^{-02a}	3,04E ^{-02a}	1,35E ^{-03a}	1,29E ^{-03a}	8,47E ^{-04a}	8,45E ^{-04a}	3,02E ^{-05a}	2,37E ^{-05b}	7,15E ^{-01a}	7,33E ^{-01a}

Legenda: T (resultados teóricos obtidos em Kg/Kg) e R (resultados reais em Kg/Kg).

Tabela 19 – Comparação da modelagem com os resultados encontrados do cariru.

Período	Fend	licos	Flavor	noides	Betal	aínas	Carote	noides	Clor	ofila	Sapo	ninas
(minutos)	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R
5	3,30E ^{-02a}	3,35E ^{-02a}	2,49E ^{-02a}	2,60E ^{-02a}	5,69E ^{-04a}	5,70E ^{-04a}	5,27E ^{-04a}	5,98E ^{-04a}	2,831E ^{-05a}	3,00E ^{-05a}	5,67E ^{-01a}	5,79E ^{-01a}
10	3,30E- ^{02a}	3,47E ^{-02a}	2,75E ^{-02a}	2,77E ^{-02a}	6,25E ^{-04a}	6,30E ^{-04a}	5,71E ^{-04a}	6,71E ^{-04a}	3,327E ^{-05a}	2,98E ^{-05a}	6,35E ^{-01a}	6,02E ^{-01a}
15	3,30E- ^{02a}	3,75E ^{-02a}	2,79E ^{-02a}	3,09E ^{-02a}	6,31E ^{-04a}	6,50E ^{-04a}	5,89E ^{-04a}	6,83E ^{-04a}	3,429E ^{-05a}	3,53E ^{-05a}	6,44E ^{-01a}	6,55E ^{-01a}
20	3,30E ^{-02a}	2,67E ^{-02b}	2,80E ^{-02a}	2,59E ^{-02a}	6,32E ^{-04a}	6,10E ^{-04a}	5,96E ^{-04a}	4,51E ^{-04a}	3,452E ^{-05a}	3,67E ^{-05a}	6,45E ^{-01a}	6,64E ^{-01a}

Legenda: T (resultados teóricos obtidos em Kg/Kg) e R (resultados reais em Kg/Kg).

Ao analisar a tabela 18 da chicória em relação a comparação dos resultados teóricos, provenientes dos dados do modelo, com os dados reais obtidos, pode-se notar que não houve diferença estatística entre os valores teóricos e empíricos dos compostos bioativos, demostrando novamente que a modelagem proposta consegue prever os resultados com um limite de confiança de 99%. Contudo, deve-se destacar que no caso da clorofila que foi o único que o modelo não consegui prever a degradação sofrida por uma extração de 20 minutos.

Em relação ao cariru, tabela 19, assim como no caso da chicória o modelo se ajustou bem ao prever os resultados obtidos não apresentando diferença estatística significativa a 99%, com exceção dos compostos fenólicos que o modelo não consegui prever uma alta degradação no período de extração de 20 min.

Uma forma de melhorar o modelo proposto seria aumentar os ensaios de extração para incluir em dados reais a degradação que os compostos bioativos podem sofrer em período longos de extração.

5.4- ESTABILIDADE TÉRMICA DO EXTRATO

A análise de estabilidade oxidativa consiste em submeter a amostra a passar por fluxo de ar constante em uma temperatura fixa, resultando na degradação da amostra de forma gradativa. O tempo de indução medido é diretamente proporcional à condutividade da amostra, que se elava devido à formação de compostos provenientes do processo oxidativo. O término da análise é detectado pelo súbito aumento desta condutividade, o que gera o ponto de inflexão como mostra na figura 27.

Em relação ao índice de estabilidade oxidativa, o perfil de ácido graxos influencia na estabilidade, onde amostras mais saturaras apresentaram uma estabilidade maior do que as insaturadas, bem como o tamanho das moléculas e a presença de ramificações na cadeia, afetam diretamente a estabilidade (HU e JACOBSEN, 2016). Os resultados dos extratos da chicória e cariru do índice de estabilidade oxidativa podem ser observados na tabela 20.

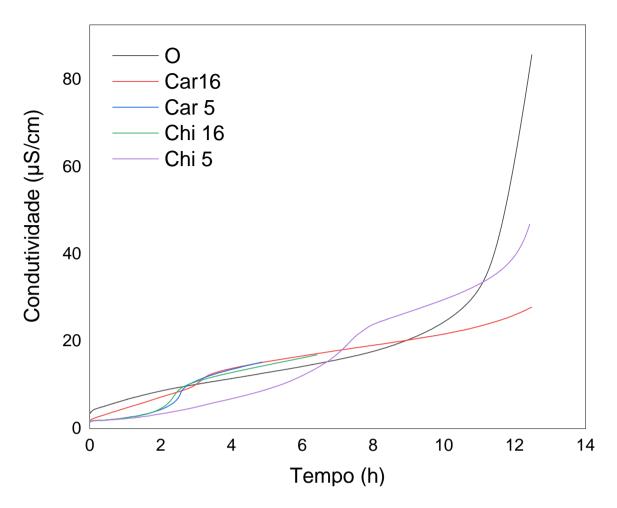


Figura 27 – Curva de estabilidade oxidaditva dos extratos de chicória, cariru e da oleína.

Tabela 20 – Índice de estabilidade oxidativas

Amostra	Índice de estabilidade oxidativa (h)
Oleína Pura	10,5 ± 0,14
Extrato do Cariru (CAR16)	13,68 ± 0,04
Extrato da Chicória (CHI 16)	12,79 ± 0,16
Extrato do Cariru (CAR 5)	2,26 ± 0,19
Extrato da Chicória (CHI 5)	6,79 ± 0,14

Ao avaliar a tabela 20, constatou-se que a presença e a quantidade dos compostos bioativos (fenólicos, flavonoides, betalaínas, antocianinas, carotenoides e saponinas) dos extratos otimizados (CHI 16 e CAR16) apresentaram um efeito protetor no solvente verde (oleína), prolongando o índice de estabilidade. Com base nestes dados, nota-se a ação protetiva dos compostos bioativos frente oxidação.

A clorofila como mencionada anteriormente neste trabalho pode apresentar um efeito antioxidante ou efeito pro-oxidante. O que direcionará a ação da clorofila no

meio são as condições do ambiente em que o extrato se encontra (KANG et al., 2018; REDONDO-CUEVAS et al., 2018; TRYPIDIS et al., 2019; ZEPKA et al., 2019; PÉREZ-GÁLVEZ et al 2020).

Os extratos que apresentaram um efeito protetor apresentam uma concentração de clorofila de 33,64 µg/ml para chicória e de 35,25 µg/ml no cariru, enquanto que ao avaliar os extratos que apresentaram os maiores níveis de clorofila, (CHI 05 com 73,09 µg/ml e CAR 05 com 45,53 µg/ml), se observou uma grande diminuição no índice de estabilidade oxidativa da oleína de 10,5 h para 2,26 h no extrato do cariru e 6,70 h no caso da chicória.

Dadas as condições aplicadas de temperatura sobre os extratos, demonstrou que elevados níveis de clorofila podem influenciar na estabilidade do extrato, proporcionando um efeito oxidante. Contudo, apenas quantidade não é um fator decisivo, existem outras variáveis que influenciam no processo, como, o tipo de clorofila, pois a clorofila *b* é mais estável que a clorofila *a*, em virtude do efeito de atrair elétrons exercido pelo seu grupo aldeído, possibilitando uma maior resistência a degradação em relação a clorofila *a*. (FUNAMOTO et al., 2002; FURTADO, 2003)

Em relação as amostras de chicória e cariru ambas apresentam concentrações predominantes de clorofila *a*, o que pode ter influenciando no baixo nível de estabilidade oxidativa. Outro fator que pode ser citato é a quantidade e qualidade dos compostos bioativos. Pode se citar como exemplo o caso da chicória que apresentou um teor de carotenoides maior que o cariru, o que pode ter influenciado na estabilidade obtida das amostras, em virtude dos mecanismos de ação física e química (transferência de elétron, abstração de hidrogênio e reação de adição) realizada pelos carotenoides para conter a energia da clorofila ou produtos de oxidação gerados (KHALID et al., 2019).

6. CONCLUSÃO

Ao avaliar as diferentes variáveis (concentração de etanol, proporção de mistura de etanol e oleína, amplitude do equipamento, temperatura e tempo de extração) aplicadas no processo de extração de biomoléculas com o ultrassom, observou-se que na 1º fase de extração (avaliação da concentração do etanol), foi possível obter valores de compostos fenólicos, flavonoides, antocianinas, saponinas, clorofila e capacidade antioxidante, mensurada pelos métodos de FRAP e DPPH, que os valores foram superiores aos publicados pela literatura. Destaca-se que na concentração de 70% para o cariru e chicória encontrou-se o máximo rendimentos de compostos, com base nestes dados pode-se observar que o método não convencional ou emergente, possibilitou um melhor rendimento dos compostos bioativos, pois utiliza de ferramentas (processo de cavitação) que garantem uma extração mais eficiente com baixo custo de energia.

Ao avaliar a 2º fase de extração (proporção de misturas de etanol e oleína), contatou-se que a incorporação de um solvente não convencional oriundo do processamento de fracionamento do óleo de palma, possibilitou um aumento no rendimento das biomoléculas pelas forças de intermoleculares das substancias, resultando em um aumento no rendimento das biomoléculas ao utilizar a proporção de 1:3 de etanol e oleína para ambas as amostras.

Na 3º fase de extração (amplitude do equipamento) ao varia de 50 a 80%, observou-se que dependendo do composto de interesse pode se variar a amplitude utilizada, contudo, a amplitude de 70% apresentou o maior rendimento em relação aos compostos bioativos e capacidade antioxidante para a chicória e cariru.

Em relação a 4º fase de extração (temperatura), notou-se que a incorporação dessa variável no processo possibilitou um aumento no rendimento das substâncias, no entanto, como a maioria dos compostos bioativos são elementos termolábeis, contatou-se que a temperatura de 50°C, possibilitou uma degradação de alguns compostos, porém na temperatura de 30°C e 40°C se apresentaram como a faixa ideal para obtenção dos compostos bioativos para o cariru e chicória, respectivamente.

Na 5º fase de extração se avaliou o tempo de extração, que apresentou variação nos rendimentos obtidos. Todavia, o período de extração de 15 minutos proporcionou um alto rendimento das biomoléculas presentes na chicória e cariru.

Em relação a modelagem pode-se destacar que o modelo cinético de transferência de massa aplicado pode descrever bem os dados experimentais, consegui prever valores de compostos bioativos com um limite de confiança de 99%, com exceção de períodos de extração muito prologados, como no caso da clorofila, para o cariru, e fenólicos, para chicória, no período de 20 minutos de extração.

Ao avaliar a estabilidade oxidativa dos extratos pode-se constatar que os compostos presentes nos extratos otimizados possibilitaram uma ação protetora, conseguindo prolongar o índice de estabilidade da oleína. Contudo, destaca-se a ação da clorofila em altas concentrações que possibilitou uma redução no índice de estabilidade da oleína, em virtude das condições a que foi submetido este composto.

Desta forma, ao utilizar o ultrassom aliado a solventes verdes (etanol e oleína) foi possível encontrar as faixas com maior rendimento de fenólicos, flavonoides, saponinas, betalaínas, antocianinas, clorofila e capacidade antioxidante, onde estes extratos apresentam um grande potencial para ser aplicados em diversos ramos da indústria.

7. REFERÊNCIAS

AJA, P. M.; OKAKA, A. N. C.; ONU, P. N.; IBIAM, U.; URAKO, A. J. Phytochemical composition of *Talinum triangulare* (water leaf) leaves. **Pakistan Journal Nutrition**, v. 9, n. 6, p. 527-530, 2010.

AKBARI, S.; ABDURAHMAN, N. H.; YUNUS, R. M. Optimization of saponins, phenolics, and antioxidants extracted from fenugreek seeds using microwave-assisted extraction and response surface methodology as an optimizing tool. **Comptes Rendus Chimie**, 2019, doi:org/10.1016/j.crci.2019.07.007.

ALARA, O. R., ABDURAHMAN, N. H., UKAEGBU, C. Extraction of phenolic compounds: a review. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 200-214, 2021.

ALDHABI, N. A. A; PONMURUGAN, K. A; JEGANATHAN, P. M. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 206–213, 2017.

ALUPULUI, A.; CALINESCU, I.; LAVRIC, V. Microwave extraction of active principles from medicinal plants. **UPB Science Bulletin, Series B**, v. 74, n. 2, p. 1454-2331, 2012.

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.

ANASTAS, J.C.; WARNER, P.T. **Green Chemistry: Principles and Practice**, Oxford Univ. Press, 1998.

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 3-13, 2001.

ANDARWULAN, N.; BATARI, R.; SANDRASARI, D. A.; BOLLING, B.; WIJAYA, H. Flavonoid content and antioxidant activity of vegetables from Indonesia. **Food chemistry**, v. 121, n. 4, p. 1231-1235, 2010.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.

ANGELO, P. M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.

ARENAS-CHAVEZ, C. A.; WICHE-SALINAS, T.; VALENCIA-MERCADO, I.; CALLE-VALDEZ, R.; VERA-GONZALES, C.; MALAGA-CONTRERAS, S.; HUANQUI-GUERRA, C. Efecto antiiflamatorio de la fracción flavonoide de Lepechinia meyenii (Walp.) Epling (Salvia) sobre leucocitos de pacientes con artritis reumatoide. **Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública**, v. 35, p. 55 - 61, 2018.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of analysis of AOAC International**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 2005.

- AZEREDO H. M. C. Betalains: properties, sources, applications, and stability—a review. **International journal of food science & technology**, v. 44, n. 12, p. 2365-2376, 2009.
- BARBA, F. J.; ZHU, Z.; KOUBAA, M.; SANT'ANA, A. S.; ORLIEN, V. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 49, p. 96-109, 2016.
- BARTWAL, A.; MALL, R.; LOHANI, P.; GURU, S. K.; ARORA, S. Role of secondary metabolites and brassinosteroids in plant defense against environmental stresses. **Journal of plant growth regulation**, v. 32, n. 1, p. 216-232, 2013.
- BASEGMEZ, H. I.; POVILAITIS, D.; KITRYTĖ, V.; KRAUJALIENĖ, V.; ŠULNIŪTĖ, V.; ALASALVAR, C.; VENSKUTONIS, P. R. Biorefining of blackcurrant pomace into high value functional ingredients using supercritical CO2, pressurized liquid and enzyme assisted extractions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 124, p. 10–19, 2017.
- BASEGMEZ, H. I.; POVILAITIS, D.; KITRYTĖ, V.; KRAUJALIENĖ, V.; ŠULNIŪTĖ, V.; ALASALVAR, C.; VENSKUTONIS, P. R. Biorefining of blackcurrant pomace into high value functional ingredients using supercritical CO2, pressurized liquid and enzyme assisted extractions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 124, p. 10–19, 2017.
- BERNA, A.; TÁRREGA, A.; BLASCO, M.; SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 227–237, 2000.
- BESSA, N. G.F.; BORGES, J. C. M.; BESERRA, F. P.; CARVALHO, R. H. A.; PEREIRA, M. A. B.; FAGUNDES, R. Prospecção fitoquímica preliminar de plantas nativas do cerrado de uso popular medicinal pela comunidade rural do assentamento vale verde—Tocantins. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 15, n. 4, p. 692-707, 2013.
- BOSILJKOVA, T.; DUJMIĆ, F.; BUBALO, M. C.; HRIBAR, J.; VIDRIH, R.; BRNČIĆ, M.; 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.
- BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.
- BRILHAUS, D.; BRÄUTIGAM, A.; METTLER-ALTMANN, T.; WINTER, K.; WEBER, A. P. Reversible burst of transcriptional changes during induction of Crassulacean Acid Metabolism in *Talinum triangulare*. **Plant Physiology**, v. 170, n. 1, p. 102-122, 2016.
- CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and chemical toxicology**, v. 51, p. 15-25, 2013.
- CARVALHO, M. T.; BERGAMASCO, R.; GOMES, R. G. Métodos de extração de compostos bioativos: aproveitamento de subprodutos na agroindústria. **REVISTA**

- UNINGÁ REVIEW, v. 33, n. 1, p. 66-84, 2018.
- CASAMENTI, F.; STEFANI, M. Olive polyphenols: New promising agents to combat aging-associated neurodegeneration. **Expert Review of Neurotherapeutics**, v. 17, n. 4, p. 345-358, 2017.
- CASTRO, N. P. P.; VERBEL, J. T. O. Química verde: un nuevo reto. Ciencia e ingeniería Neogranadina, v. 21, n. 2, p. 169-182, 2011.
- CELLI, G. B.; BROOKS, M. S. Impact of extraction and processing conditions on betalains and comparison of properties with anthocyanins A current review. **Food Research International**, v. 100, p. 501-509, 2017.
- CELLI, G. B.; BROOKS, M. S. L. Impact of extraction and processing conditions on betalains and comparison of properties with anthocyanins-A current review. **Food Res. Int.**, v. 100, p. 501–509, 2017.
- CHANG, Y. C.; HUANG, K. X.; HUANG, A. C.; HO, Y. C.; WANG, C. J. Hibiscus anthocyanins-rich extract inhibited LDL oxidation and oxLDL-mediated macrophages apoptosis. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 7, p. 1015-1023, 2006.
- CHEMAT, F. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 540–560, 2017.
- CHEMAT, F.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813-835, 2011.
- CHEMAT, F.; KHAN, M.K. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813-835, 2011.
- CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; MEULLEMIESTRE, A.; TURK, M.; PERINO, S.; FABIANO-TIXIER, A. S.; ABERT-VIAN, M. Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 41, p. 357-377, 2017.
- CHEMAT, F.; VIAN, M. A. **Alternative solvents for natural products extraction**. Berlin, Germany: Springer, 2014.
- CHEYNIER, V. Phenolic compounds: from plants to foods. **Phytochemistry reviews**, v. 11, n. 2, p. 153-177, 2012.
- CHUA, L. S. A review on plant-based rutin extraction methods and its pharmacological activities. **Journal of ethnopharmacology**, v. 150, n.3, p. 805-817, 2013.
- CIE Commission Internationale de l'Éclairage. Colorimetry. Vienna: CIE publication, 2 ed., 1996.

- COCCIA, A.; MOSCA, L.; PUCA, R.; MANGINO, G.; ROSSI, A.; LENDARO, E. Extravirgin olive oil phenols block cell cycle progression and modulate chemotherapeutic toxicity in bladder cancer cells. **Oncology reports**, v. 36, n. 6, p. 3095-3104, 2016.
- COE, F. G.; ANDERSON, G. J. Snakebite ethnopharmacopoeia of eastern Nicaragua. **Journal of ethnopharmacology**, v. 96, n. 1-2, p. 303-323, 2005.
- CORBIN, C.; FIDEL, T.; LECLERC, E. A.; BARAKZOY, E.; SAGOT, N.; FALGUIÉRES, A.; LAINÉ, E. Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (Linum usitatissimum L.) seeds. **Ultrasonics Sono chemistry**, v. 26, p. 176–185, 2015.
- COS, P.; DE BRUYNE, N.; HERMANS, N.; APERS, S.; VANDEN BERGHE, D.; VLIETINCK, A.J. Proanthocyanidins in health care: Current and new trends. **Current Medicinal Chemistry**, v.10, p.1345-1359, 2003.
- Costa, N. T.; BERNI, P.; BRAZACA, S. Valor nutricional de frutas nativas e exóticas do Brasil. **Biosaúde**, v. 18, n. 2, p. 82-96, 2017.
- CRAVOTO, G.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; PEREGO, P.; AVOGADRO, M.; CINTAS, P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics Sonochemistry, v.** 15, n. 5, p. 898–902, 2008.
- DAWILAI, S.; MUANGNOI, C.; PRAENGAMTHANACHOTI, P.; TUNTIPOPIPAT, S. Anti-inflammatory activity of bioaccessible fraction from Eryngium foetidum leaves. **BioMed research international**, v. 2013, 2013.
- DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.
- DUARTE, A.; CARVALHO, C.; MIGUEL, M. G. Bioactive compounds of citrus as health promoters. **Natural Bioactive Compounds from Fruits and Vegetables as Health Promoters**, v. 1, p. 29-97, 2016.
- DUKE, J. A. **Duke's handbook of medicinal plants of Latin America**. Crc press, 2008.
- EFRAIM, P.; ALVES, A. B.; JARDIM, D. C. P. Review: Polyphenols in cocoa and derivatives: factors of variation and health effects. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 3, p. 181-201, 2011.
- EGNER, P. A.; MUNOZ, A.; KENSLER, T. W. Chemoprevention with chlorophyllin in individuals exposed to dietary aflatoxin. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 523, p. 209-216, 2003.
- EGNER, P. A.; WANG, J. B.; ZHU, Y. R.; ZHANG, B. C.; WU, Y.; ZHANG, Q. N. Chlorophyllin intervention reduces aflatoxin–DNA adducts in individuals at high risk for liver cancer. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 98, n. 25, p. 14601-14606, 2001.

- EL-AGAMEY, A.; LOWE, G. M.; MCGARVEY, D. J.; MORTENSEN, A.; PHILLIP, D. M.; TRUSCOTT, G.; YOUNG, A. J. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. **Archives of biochemistry and biophysics**, v. 430, n. 1, p. 37-48, 2004
- EMBRAPA. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. 2 ed. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF. 627p. 2009.
- EN14112. **Fat and Oil Derivatives** Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test). 2003
- ENETE, A. A.; OKON, U. E. Economics of Waterleaf (Talinumtriangulare) Production in Akwa Ibom State, Nigeria. **Field Actions Science Reports. The journal of field actions**, v. 4, p. 01–05, 2010.
- ESATBEYOGLU, T., WAGNER, A. E., MOTAFAKKERAZAD, R., NAKAJIMA, Y., MATSUGO, S. RIMBACH, R. Free radical scavenging and antioxidant activity of betanin: electron spin resonance spectroscopy studies and studies in cultured cells. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 73, p. 119-126, 2014.
- ESCARPA, A.; GONZALEZ, M. C. An overview of analytical chemistry of phenolic compounds in foods. **Critical Reviews in Analytical Chemistry,** v. 31, n. 2, p. 57-139, 2001.
- ESPADA, E. B.; FERREIRO-GONZÁLEZ, M.; CARRERA, C.; PALMA, M.; BARROSO, C. G.; BARBERO, G. F. Optimization of the ultrasound-assisted extraction of anthocyanins and total phenolic compounds in mulberry (Morusnigra) pulp. **Food Chemistry**, v. 219, p. 23–32, 2017.
- FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, 2011.
- FASUYI, A. O. Bio-nutritional evaluations of three tropical leaf vegetables *Telfairia* occidentalis, *Amaranthus cruentus* and *Talinum triangulare*) as sole dietary protein sources in rat assay. **Food Chemistry**, v. 103, n. 3, p. 757-765, 2007.
- FERNÁNDEZ, M. L. Á.; ESPINO, M.; GOMEZ, F. J.; SILVA, M. F. Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products. **Food Chemistry**, v. 239 p. 671–678, 2018.
- FERRUZZI, M. G.; BLAKESLEE, J. Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives. **Nutrition research**, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2007.
- FIRUZI, O.; LACANNA, A.; PETRUCCI, R.; MARROSU, G.; SASO, L. Evaluation of the antioxidant activity of flavonoids by "ferric reducing antioxidant power" assay and cyclic voltammetry. **Biochimica et Biophysica Acta,** Amsterdam, v. 1721, n. 1-3, p. 174-184, 2005.
- FONTANA, J. D.; MENDES, S. V.; PERSIKE, D. S.; PERACETTA, L. F.; PASSOS, M. Carotenóides. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 13, p. 40-45, 2000.

- FU, X.; BELWAL, T.; CRAVOTTO, G.; LUO, Z. Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 60, p. 104726, 2020.
- FU, Y., SHI, J., XIE, S. Y., ZHANG, T. Y., SOLADOYE, O. P., ALUKO, R. E. Perspectives on extraction, processing, and potential health benefits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 42, p. 11595-11611, 2020.
- FUNAMOTO, Y.; YAMAUCHI, N.; SHIGENAGA, T.; SHIGUIO, M. Effects of heat treatment on chlorophyll degrading enzymes in stored brocoli (*Brassica oleracea* L.). **Postharvest. Biol. Technol.**, v.24, p.163- 170, 2002.
- FURTADO, M. Corantes: indústria de alimentos adere aos corantes naturais. **Revista Química e Derivados**, v. 421, n. 1, 2003.
- GARCÍA, A.; RODRÍGUEZ-JUAN, E.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, G.; RIOS, J. J.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs). **Food Chemistry**, v.197, p. 554–561, 2016.
- GARCÍA-CRUZ, L.; DUEÑAS, M.; SANTOS-BUELGAS, C.; VALLE-GUADARRAMA, S.; SALINAS-MORENO, Y. Betalains and phenolic compounds profiling and antioxidant capacity of pitaya (Stenocereus spp.) fruit from two species (S. Pruinosus and S. stellatus). **Food chemistry**, v. 234, p. 111-118, 2017.
- GAUTHIER-JAQUES, A.; BORTLIK, K.; HAU, L.; FAY, L. B. Improved method to track chlorophyll degradation. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1117-1122, 2001.
- GENGATHARAN, A.; DYKES, G. A.; CHOO, W. S. Betalains: Natural plant pigments with potential application in functional foods. **LWT-Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 645-649, 2015.
- GHARIBZAHEDI, S. M. T.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, S. M. Microbial canthaxanthin: Perspectives on biochemistry and biotechnological production. **Engineering in Life Sciences**, v. 13, n. 4, p. 408-417, 2013.
- GHITESCU, R. E.; VOLF, L.; CARAUSU, C.; BÜHLMANN, A. M.; GILCA, I. A.; POPA, V. I. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark. **Ultrason Sonochem**, vol. 22, p. 535–541, 2015.
- GÓRAL, I.; WOJCIECHOWSKI, K. Surface activity and foaming properties of saponinrich plants extracts. **Advances in colloid and interface science**, v. 279, p. 102145, 2020.
- GOULA, A. M., VERVERI, M., ADAMOPOULOU, A., & KADERIDES, K. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 34, p. 821-830, 2017.
- GRANATO, D.; MOCAN, A.; CÂMARA, J. S. Is a higher ingestion of phenolic compounds the best dietary strategy? A scientific opinion on the deleterious effects of polyphenols in vivo. **Trends in Food Science & Technology**, v. 98, p. 162-166, 2020.

- GROSS, J. **Pigments in vegetables: chlorophylls and carotenoids**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 351p
- GROSSI, C.; RIGACCI, S.; AMBROSINI, S.; DAMI, T.E.; LUCCARINI, I.; TRAINI, C.; FAILLI, P.; BERTI, A.; CASAMENTI, F.; STEFANI, M. The polyphenol oleuropein aglycone protects TgCRND8 mice against Aß plaque pathology. **PloS one**, v. 8, n. 8, p. e71702, 2013.
- GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, Ö.; BALSEVICH, J.; MAZZA, G. Pressurized low polarity water extraction of saponins from cow cockle seed. **Journal of food engineering**, v. 80, n. 2, p. 619-630, 2007.
- GUTIÉRREZ-VENEGAS, G. Flavonoides en el tratamiento de la hipertensión en pacientes geriátricos. **Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social**, v. 56, p. 94-101, 2018.
- HADIDI, M.; IBARZ, A.; PAGAN, J. Optimisation and kinetic study of the ultrasonic-assisted extraction of total saponins from alfalfa (Medicago sativa) and its bioaccessibility using the response surface methodology. **Food Chemistry**, 125786. doi:10.1016/j.foodchem.2019.125786, 2019.
- HALBERSTEIN, R. A. Medicinal plants: historical and cross-cultural usage patterns. **Annals of epidemiology**, v. 15, n. 9, p. 686-699, 2005.
- HALLIWELL, B. Biochemistry of oxidative stress. **Biochemical Society**, v.35, p. 1147-1150, 2007.
- HANDAYANI, A. D.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (Panaeus monodon) shrimp waste using palm oil: studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4414-4419, 2008.
- HANNOUFA, A.; HOSSAIN, Z. Regulation of carotenoid accumulation in plants. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 198-202, 2012.
- HARAGUCHI, H.; TANIMOTO, K.; TAMURA, Y.; MIZUTANI, K.; KINOSHITA, T. Mode of antibacterial action of retrochalcones from Glycyrrhiza inflata. **Phytochemistry**, v. 48, n. 1, p. 125-129, 1998.
- HARARI, A.; HARATS, D.; MARKO, D.; COHEN, H.; BARSHACK, I.; KAMARI, Y.; GONEN, A.; GERBER, Y.; BEN-AMOTZ, A.; SHAISH, A. A 9-cis β-carotene—enriched diet inhibits atherogenesis and fatty liver formation in LDL receptor knockout mice. **The Journal of nutrition**, v. 138, n. 10, p. 1923-1930, 2008.
- HARBORNE J. B., SIMMONDS N. W. The natural distribution of the phenolic aglycones. In: **Biochemistry of phenolic compounds**. HARBORNE, J. B. (Ed.). New York: Academic Press, 1964.
- HARBORNE, A. J. Phytochemical methods a guide to modern techniques of plant analysis. springer science & business media, 1998.

- HARMUT, A. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic membranes. **Methods Enzymol.**, v. 148, p. 350-383, 1987.
- HARWELL, B. Biochemistry of oxidative stress. **Biochemical Society Transactions**, v. 35, n. 5, p. 1147-1150, 2007.
- HAVSTEEN, B. H. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. **Pharmacology & therapeutics**, v. 96, n. 2-3, p. 67-202, 2002.
- HERRERO, M.; CASTRO-PUYANA, M.; MENDIOLA, J. A.; IBAÑEZ, E. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 67-83, 2013.
- HIAI, S.; OURA, H.; NAKAJIMA, T. Color reaction of some sapogenins and saponins with vanillin and sulfur1c acid. **Planta Medica**, v. 29, n. 02, p. 116-122, 1976.
- HILOU, A., NACOULMA, O. G. GUIGUEMDE, T. R. In vivo antimalarial activities of extracts from Amaranthus spinosus L. and Boerhavia erecta L. in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 103, p. 236-240, 2006.
- HOUGHTON, P. J.; OSIBOGUN, I. M. Flowering plants used against snakebite. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 39, n. 1, p. 1-29, 1993.
- HU, M., JACOBSEN, C. Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats. San Diego, CA: AOCS Press. 2016
- HUANG, Y; FENG, F.; JIANG, J.; QIAO, Y.; WU, T.; VOGLMEIR, J.; CHEN, Z. G. Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull byusing natural deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1400–1405, 2017.
- ISLAM, S. Sweetpotato (*Ipomoea batatas L.*) leaf: its potential effect on Human health and nutrition. **Journal of Food Science**, v. 71, p. 13-121, 2006
- JIAO, G. Extraction of anthocyanins from haskap berry pulp using supercritical carbon dioxide: Influence of co-solvent composition and pretreatment. **LWT**, v. 98, p. 237-244, 2018.
- JIM, S.; YANG, B.; CHENG, Y.; TAN, J.; KUANG, H.; FU, Y.; EFFERTH, T. Improvement of resveratrol production from waste residue of grape seed by biotransformation of edible immobilized Aspergillus oryzae cells and negative pressure cavitation bioreactor using biphasic ionic liquid aqueous system pretreatment. **Food and bioproducts processing**, v. 102, p.177–185, 2017.
- JIMÉNEZ, L. C.; CALEJA, C.; PRIETO, M. A.; BARREIRO, M. F.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. Optimization and comparison of heat and ultrasound assisted extraction techniques to obtain anthocyanin compounds from Arbutus unedo L. fruits. **Food chemistry**, v. 264, p. 81-91, 2018.
- JIMENEZ-ESCOBAR, M. P.; PASCUAL-MATHEY, L. I.; BERISTAIN, C. I.; FLORES-ANDRADE, E.; JIMÉNEZ, M.; PASCUAL-PINEDA, L. A. In vitro and In vivo antioxidant properties of paprika carotenoids nanoemulsions. **LWT**, v. 118, p. 108694, 2019.

- JIN, E.; POLLE, J. E. W.; LEE, H. K.; HYUN, S. M.; CHANG, M. Xanthophylls in microalgae: from biosynthesis to biotechnological mass production and application. **Journal of microbiology and biotechnology**, v. 13, n. 2, p. 165-174, 2003.
- JING, P.; GIUSTI, M. M. Effects of extraction conditions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (*Zea mays* L.) color extract. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 363-368, 2007
- JING, P.; ZHAO, S.; RUAN, S.; SUI, Z.; CHEN, L.; JIANG, L.; QIAN, B. Quantitative studies on structure—ORAC relationships of anthocyanins from eggplant and radish using 3D-QSAR. **Food chemistry**, v. 145, p. 365-371, 2014.
- JOHANSSON, B.; WALLER, K. P.; JENSEN, S. K.; LINDQVIST, H.; NADEAU, E. Status of vitamins E and A and β-carotene and health in organic dairy cows fed a diet without synthetic vitamins. **Journal of dairy science**, v. 97, n. 3, p. 1682-1692, 2014.
- JOLY, A. B. **Botânica: introdução à taxonomia vegetal**. 2.ed. São Paulo: Nacional / USP, 1975. p.527-530
- JÚNIOR, M. E. S., ARAÚJO, M. V. R., SANTANA, A. A., SILVA, F. L. H., MACIEL, M. I. S. Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from ciriguela (Spondias purpurea L.) peel: Optimization and comparison with conventional extraction and microwave. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 103260, 2021.
- JÚNIOR, S.P., ALVES, C.A.B. Conhecimento e uso da vegetação nativa da Caatinga em uma comunidade rural da Paraíba, Nordeste do Brasil. **Boletim do Museu Mello Leitão**, v. 34, p. 5 -37, 2014.
- KAKKAR, S.; BAIS, S. A review on protocatechuic acid and its pharmacological potential. **ISRN pharmacology**, v. 2014, p. 01 09, 2014.
- KANG, Y. R.; PARK, J.; JUNG, S. K.; CHANG, Y. H. Synthesis, characterization, and functional properties of chlorophylls, pheophytins, and Zn-pheophytins. **Food chemistry**, v. 245, p. 943-950, 2018
- KANG, Y. R.; PARK, J.; JUNG, S. K.; CHANG, Y. H. Synthesis, characterization, and functional properties of chlorophylls, pheophytins, and Zn-pheophytins. **Food Chem**, v. 245, p. 943-950, 2018.
- KAPRAVELOU, G.; MARTÍNEZ, R.; ANDRADE, A. M.; CHAVES, C. L.; LÓPEZ-JURADO, M.; ARANDA, P.; ARREBOLA, F.; CAÑIZARES, F. J.; GALISTEO, M.; PORRES, J. M. Improvement of the antioxidant and hypolipidaemic effects of cowpea flours (Vigna unguiculata) by fermentation: results of in vitro and in vivo experiments. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1207–1216, 2015.
- KHALID, M.; BILAL, M.; IQBAL, H. M.; HUANG, D Biosynthesis and biomedical perspectives of carotenoids with special reference to human health-related applications. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 399-407, 2019.

- KHAN, M. I. Plant betalains: Safety, antioxidant activity, clinical efficacy, and bioavailability. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 2, p. 316-330, 2016.
- KHAN, M.I.; GIRIDHAR, P. Plant betalains: Chemistry and biochemistry. **Phytochemistry**, v. 117, p. 267-295, 2015.
- KHATABI, O.; HANINE, H.; ELOTHMANI, D.; HASIB, A. Extraction and determination of polyphenols and betalain pigments in the Moroccan prickly pear fruits (Opuntia ficus indica). **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S278-S281, 2016.
- KIM, A.; KIM, H. J.; CHUN, J.; HEO, H. J.; KERR, W. L.; CHOI, S. G. Degradation kinetics of phenolic content and antioxidant activity of hardy kiwifruit (Actinidia arguta) puree at different storage temperatures. **LWT**, v. 89, p. 535-541, 2018.
- KIM, M. Y.; LEE, S. H.; JANG, G. Y.; LI, M.; LEE, Y. R.; LEE, J.; JEONG, H. S. Changes of phenolic-acids and vitamin E profiles on germinated rough rice (*Oryza sativa L.*) treated by high hydrostatic pressure. **Food Chemistry**, v. 217, p. 106–111, 2017.
- KING, A.; YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. **Journal of American Dietetic Association,** Chicago, v.99, n.2, p. 213-218, 1999.
- KISSMANN, K. G.; GROTH, D. **Plantas infestantes e nocivas**. São Paulo: BASF, v. 2, 1992. 798 p.
- KJELLIN, M.; JOHANSSON, I. **Surfactants from renewable resources**. John Wiley & Sons, 2010.
- KO, M.; CHEEIGH, C.; CHNG, M. Relationship analysis between flavonoids structure and subcritical water extraction (SWE). **Foof Chemistry**, v. 143, p. 147-155, 2014.
- KRAFT, T. F. B.; SCHMIDT, B. M.; YOUSEF, G. G.; KNIGHT, C. T. G.; CUENDET, M.; KANG, Y-H.; PEZZUTO, J. M.; SEIGLER, D. S.; LILA, M. A. Chemopreventive potential of wild lowbush blueberry fruits in multiple stages of carcinogenesis. **Journal of Food Science**, v. 70, p. S159-S166, 2005.
- KRÄUTLER, B. Chlorophyll breakdown and chlorophyll catabolites. In **The Porphyrin Handbook**: Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R., Eds.; Publisher: Elsevier Science Publishing, New York, v. 13, p. 183-209, 2003.
- KUEBAL, K. R.; TUCKER, A. O. Vietnamese culinary herbs in the United States. **Economic Botany**, v.42, n.3, p.413-419, 1988.
- KUMAR, B.; SANDHAR, H. K.; PRASHER, S.; TIWARI P.; SALHAN, M.; SHARMA, P. A Review of Phytochemistry and Pharmacology of Flavonoids. **Internationale Pharmaceutica Sciencia**, v. 1, p. 25-41. 2011.
- LANS, C. Ethnomedicines used in Trinidad and Tobago for reproductive problems. **Journal of ethnobiology and ethnomedicine**, v. 3, n. 1, p. 13, 2007.
- LEE, H. S. HPLC Analysis of Phenolic Compounds. In: **Food Analysis by HPLC**. NOLLET, L. M. L. (Ed.). 2a edição. Nova York: CRC Press, 2000.

- LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. **Journal AOAC International**, v. 88, n. 5, p. 1269-1278, 2005.
- LEES, D. H.; FRANCIS, F. J. Standardization of pigment analyses in cranberries. **HortScience**, v.7, n.01, p. 83-84, 1972.
- LEES, D.H. e FRANCIS, F.J. Standardization of pigment analyses in cranberries.
- LENARDAO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. F.; SILVEIRA, C. C. " Green Chemistry"- Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- LEONTI, M.; STICHER, O.; HEINRICH, M. Antiquity of medicinal plant usage in two Macro-Mayan ethnic groups (Mexico). **Journal of ethnopharmacology**, v. 88, n. 2-3, p. 119-124, 2003.
- LEVEN, L.; SCHNÜRER, A. Effects of temperature on biological degradation of phenols, benzoates and phthalates under methanogenic conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 55, n. 2, p. 153-160, 2005.
- LI, J.; GUO, Z. Concurrent extraction and transformation of bioactive phenoliccompounds from rapeseed meal using pressurized solvent extractionsystem. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 152–159, 2016.
- LI, L.; LIU, J. Z.; LUO, M.; WANG, W.; HUANG, Y. Y.; EFFERTH, T.; FU, Y. J. Efficient extraction and preparative separation of four mainiso flavonoids from Dalbergia odorifera T. Chen leaves by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation extraction followed by macro porous resin column chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 1033–1034, p. 40–48, 2016.
- LI, Y.; CUI, Y.; LU, F.; WANG, X.; LIAO, X.; HU, X.; ZHANG, Y. Beneficial effects of a chlorophyll-rich spinach extract supplementation on prevention of obesity and modulation of gut microbiota in high-fat diet-fed mice. **Journal of Functional Foods**, v. 60, p. 103436, 2019.
- LICHTENTHALER, H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. In: PACKER, L.; DOUCE, R. (Eds.). Methods in enzymology. Bad Honnef: Academic, v. 148, p. 350-382, 1987.
- LIN, J., CHENG, Y., WANG, T., TANG, L., SUN, Y., LU, X., YU, H. Soyasaponin Ab inhibits lipopolysaccharide-induced acute lung injury in mice. **International Immunopharmacology**, v. 30, p. 121–128, 2016.
- LOKESH, R. A. V. I.; MANASVI, V.; LAKSHMI, B. P. Antibacterial and antioxidant activity of saponin from Abutilon indicum leaves. **Asian J. Pharm. Clin. Res**, v. 9, n. 3, p. 344-347, 2016.
- LÓPEZ, C. J.; CALEJA, C.; PRIETO, M. A.; BARREIRO, M. F.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. Optimization and comparison of heat and ultrasound assisted

- extraction techniques to obtain anthocyanin compounds from Arbutus unedo L. fruits. **Food chemistry**, v. 264, p. 81-91, 2018.
- LUCCARINI, I.; DAMI, T. E.; GROSSI, C.; RIGACCI, S.; STEFANI, M.; CASAMENTI, F. Oleuropein aglycone counteracts Aβ42 toxicity in the rat brain. **Neuroscience letters**, v. 558, p. 67-72, 2014.
- LUO, J., CAI, W., WU, T., & XU, B. Phytochemical distribution in hull and cotyledon of adzuki bean (Vigna angularis L.) and mung bean (Vigna radiate L.), and their contribution to antioxidant, anti-inflammatory and anti-diabetic activities. **Food chemistry**, v. 201, p. 350-360, 2016.
- MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Antocianinas em sucos de uva: composição e estabilidade. **B. CEPPA,** v. 24, n. 1, p. 59-82 j, 2006.
- MALDONADE, I. R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; SCAMPARINI, A. R. P. Carotenoids of yeasts isolated from the Brazilian ecosystem. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 145-150, 2008.
- MALLEKPAYADI, S.; BAHLOUL, N.; KECHAOU, N. Characterization, phenolic compounds and functional properties of Cucumismelo L. peels. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1691–1697, 2017.
- MARTINS, N.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R. In vivo antioxidant activity of phenolic compounds: Facts and gaps. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 1-12, 2016.
- MASELLA, R.; SANTANGELO, C.; D'ARCHIVIO, M.; LI VOLTI, G.; GIOVANNINI, C.; GALVANO, F. rotocatechuic acid and human disease prevention: biological activities and molecular mechanisms. **Current medicinal chemistry**, v. 19, n. 18, p. 2901-2917, 2012.
- McGHIE T. K.; ROWAN D. R.; EDWARDS P. J.Structural identification of two major anthocyanin components of boysenberry by NMR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 8756-8761, 2006
- MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C. D.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy research**, v. 15, n. 2, p. 127-130, 2001.
- MERCADANTE, A. Z.; BRITTON, G; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoids from yellow passion fruit (*Passiflora edulis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4102-4106, 1998.
- MINJARES, R. F.; FEMENIA, A.; GARAU, M. C.; MEZA-VELÁZQUEZ, J. A.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 179–189, 2014.
- MINJARES, R.F.; FEMENIA, A.; GARAU, M. C.; MEZA-VELÁZQUEZ, J. A.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using

- citric acid: A response surface methodology approach. **Carbohydrate Polymers**, v.106, p.179–189, 2014.
- MOHAMED, A. A. Effect of low dose gamma irradiation on some phytochemicals and scavenger ability of in vitro Culantro (Eryngium foetidum L.) plantlets. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 32-36, 2009.
- MONTEDORO, G.; SERVILI, M.; BALDIOLI, M.; MINIATI, E. Simple and hydrolysable phenolic compounds in virgin olive oil. I. Their extraction, separation, and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 1571-1576, 1992.
- MORALES, José Pablo. **Cultivo de cilantro, cilantro ancho y perejil**. Fundación de Desarrollo Agropecuario, Santo Domingo (R. Dominicana), 1995.
- MORENO, G. J. C.; RIVA, M. P.; MARTÍNEZ-LARA, E.; SILES, E.; CAÑUELO, A. Tyrosol, a simple phenol from EVOO, targets multiple pathogenic mechanisms of neurodegeneration in a C. elegans model of Parkinson's disease. **Neurobiology of aging**, v. 82, p. 60-68, 2019.
- MORGANTI, P. The photoprotective activity of nutraceuticals. **Clinics in dermatology**, v. 27, n. 2, p. 166-174, 2009.
- MULDERS, K. J. M.; LAMERS, P. P.; MARTENS, D. E.; WIJFFELS, R. H. Phototrophic pigment production with microalgae: biological constraints and opportunities. **Journal of phycology**, v. 50, n. 2, p. 229-242, 2014.
- MURRAY, J. R.; HACKETT, W. P. Dihydroflavonol reductase activity in relation to differential anthocyanin accumulation in juvenile and mature phase Hedera helix L. **Plant physiology**, v. 97, n. 1, p. 343-351, 1991.
- NAFFATI, A.; VLADIĆ, J.; PAVLIĆ, B.; RADOSAVLJEVIĆ, R.; GAVARIĆ, A.; VIDOVIĆ, S. Recycling of filter tea industry by-products: Application of subcriticalwater extraction for recovery of bioactive compounds from A. uva-ursiherbal dust. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 121, p. 1–9, 2017.
- NAGINI, S.; PALITTI F.; NATARAJAN, A. T. Chemopreventive potential of chlorophyllin: a review of the mechanisms of action and molecular targets. **Nutr Cancer**, v. 67, p. 1-9, 2015.
- NDAYISHIMIYE, J.; CHUN, B. S. Optimization of carotenoids and antioxidant activity of oils obtained from a co-extraction of citrus (Yuzu ichandrin) by-products using supercritical carbon dioxide. **Biomass and bioenergy**, v. 106, p. 1-7, 2017.
- NDIP, R. N.; TARKANG, A. E. M.; MBULLAH, S. M.; LUMA, H. N.; MALONGUE, A.; NDIP, L. M.; EFANGE, S. M. In vitro anti-Helicobacter pylori activity of extracts of selected medicinal plants from North West Cameroon. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 114, n. 3, p. 452-457, 2007.
- NELLIS, S. C.; CORREIA, A. F. K.; SPOTO, M. H. F. Extração e quantificação de carotenoides em minitomate desidratado (Sweet Grape) através da aplicação de diferentes solventes. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, p. 01 05, 2017.

- NILSSON, T. Studies into the pigments in beetroot (*Beta vulgaris* L. ssp. Vulgaris var. rubra L.). **Lantbrukshogskolans annaler**, v. 36, p. 179-219, 1970.
- NISAR, N.; LI, L.; SHAN, L.; NAY, C. K.; POGSON, B. J. Carotenoid metabolism in plants. **Molecular plant**, v. 8, n. 1, p. 68-82, 2015.
- NOUMI, E.; HOUNGUE, F.; LONTSI, D. Traditional medicines in primary health care: plants used for the treatment of hypertension in Bafia, Cameroon. **Fitoterapia**, v. 70, n. 2, p. 134-139, 1999.
- OCAMPO, R.; VALVERDE, R. Manual de cultivo y conservacion de plantas medicinales. RA Ocampo Sánchez, 2000.
- OLESZEK, W. A. Chromatographic determination of plant saponins. **Journal of Chromatography A**, v. 967, p. 147-162, 2002.
- OLESZEK, W.; HAMED, A. Saponin-Based Surfactant. In: KJELLIN, M. e JOHANSSON, I. (Ed.). **Surfactants from Renewable Resources**. Chennai, India: Wiley, 2010.
- ORDOÑEZ-SANTOS, L. E.; MARTÍNEZ-GIRÓN, J.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, D. X. Extraction of total carotenoids from peach palm fruit (Bactris gasipaes) peel by means of ultrasound application and vegetable oil. **DYNA**, v. 86, n. 209, p. 91-96, 2019.
- ORDÓÑEZ-SANTOS, L. E.; PINZÓN-ZARATE, L. X.; GONZÁLEZ-SALCEDO, L. O. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of total carotenoids from peach palm fruit (Bactris gasipaes) by-products with sunflower oil using response surface methodology. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 27, p. 560-566, 2015.
- PADOCH, C.; DE JONG, W. The house gardens of Santa Rosa: diversity and variability in an Amazonian agricultural system. **Economic Botany**, v. 45, n. 2, p. 166-175, 1991.
- PATIST, A; BATES, D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboraty to commercial production. **Innovative Food Science & Emerging Technologies** v. 9, p. 147-54, 2008.
- PAUL, J. H.; SEAFORTH, C. E.; TIKASINGH, T. Eryngium foetidum L.: a review. **Fitoterapia**, v. 82, n. 3, p. 302-308, 2011.
- PAULA, O. A. A.; DE CARVALHO JR, A. R.; LOPES, N. P.; CASTRO, R. N.; DE OLIVEIRA, M. C. C.; DE CARVALHO, M. G. Chemical compounds isolated from Talinum triangulare (Portulacaceae). **Food chemistry**, v. 160, p. 204-208, 2014.
- PÉREZ-GÁLVEZ, A.; VIERA, I.; ROCA, M. Carotenoids and chlorophylls as antioxidants. **Antioxidants**, v. 9, n. 6, p. 505, 2020.
- PIATTELLI, M.; MINALE, L. Pigments of centrospermae—I.: Betacyanins from Phyllocactus hybridus hort. And Opuntia ficus-indica mill. **Phytochemistry**, v. 3, n. 2, p. 307-311, 1964.

- PINTAĆA, D.; MAJKIĆ, T.; TOROVIĆ, L.; ORČIĆ, D.; BEARA, I.; SIMIN, N.; LESJAK, M. Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grapepomace. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 279-390, 2018.
- PLAPER, A.; GOLOB, M.; HAFNER, I.; OBLAK, M.; ŠOLMAJER, T.; JERALA, R. Characterization of quercetin binding site on DNA gyrase. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 306, n. 2, p. 530-536, 2003.
- POLTURAK, G.; AHARONI, A. "La Vie En Rose": Biosynthesis, sources, and applications of betalain pigments. **Molecular plant**, v. 11, n. 1, p. 7-22, 2018.
- PRADAL, D.; PRADAL, D.; VAUCHEL, P.; DECOSSIN, S.; DHULSTER, P.; DIMITROV, K. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 137–146, 2016.
- PRUŽINSKÁ, A.; TANNER, G.; AUBRY, S.; ANDERS, I.; MOSER, S.; MÜLLER, T.; ONGANIA, K. H.; KRÄUTLER, B.; YOUN, J.Y.; LILJEGREN, S. J.; HÖRTENSTEINER, S. Chlorophyll breakdown in senescent *Arabidopsis* leaves. Characterization of hlorophyll catabolites and of chlorophyll catabolic enzymes involved in the degreening reaction. **Plant Physiology**, v.139, pp.52-63, 2005.
- RAHIMI, P.; MESBAH-NAMIN, S. A.; OSTADRAHIMI, A.; SEPARHAM, A.; JAFARABADI, M. A. Betalain-and betacyanin-rich supplements' impacts on the PBMC SIRT1 and LOX1 genes expression and Sirtuin-1 protein levels in coronary artery disease patients: A pilot crossover clinical trial. **Journal of Functional Foods**, v. 60, p. 103401, 2019.
- RAMALHO, A. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: Vitamina A. **Ilsi Brasil**, v. 12, p. 1-28, 2010.
- RAMEL, F.; BIRTIC, S.; CUINÉ, S.; TRIANTAPHYLIDÈ, C.; RAVANAT, J.; HAVAUX, M. Chemical quenching of singlet oxygen by carotenoids in plants. **Plant Physiology**, v. 158, n. 3, p. 1267-1278, 2012.
- RAMIREZ D. A.; LOCATELLI, D. A.; GONZALEZ, R. E.; CAVAGNARO, P. F.; CAMARGO, A. B. Analytical methods for bioactive sulfur compounds in Allium: An integrated review and future directions. **Journal of Food Composition and Analysis**, Anaisl 2016.
- RAMIREZ D. A.; LOCATELLI, D. A.; GONZALEZ, R. E.; CAVAGNARO, P. F.; CAMARGO, A. B. Analytical methods for bioactive sulfur compounds in Allium: An integrated review and future directions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 61, p. 4-19, 2017.
- RÄUTLER, B. Chlorophyll catabolites and the biochemistry of chlorophyll breakdown. In: **Chlorophylls and bacteriochlorophylls: Bioche mistry, biophysics, functions and applications**. p.237-260; 2006.
- REDONDO-CUEVAS, L.; CASTELLANO, G.; TORRENS, F.; RAIKOS, V. Revealing the relationship between vegetable oil composition and oxidative stability: A

multifactorial approach. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 221-229, 2018

RISPAIL, N., MORRIS, P., WEBB, J. K. **Phenolic Compounds: Extraction and analysis**. Lotus Japonicus Handbook, Berlin: Springer, 2005.

Robineau, L. Caribbean herbal pharmacopoeia. Santo Domingo: TRAMIL; 2007.

ROCA M., JAMES, C., PRUŽINSKÁ, A., HÖRTENSTEINER, S., THOMAS, H., OUGHAM, H. Analysis of the chlorophyll catabolism pathway in leaves of an introgression senescence mutant of *Lolium Temulentum*. **Phytochemistry**, v.65, p.1231-1238; 2004.

RODRIGUES, S. L.; MARTINS, L. D. V.; BANTIM, F. C. I.; MEIRELES DE DEUS, M. D. S.; FERREIRA, P. M. P.; PERON, A. P. Flavonóides: constituição química, ações medicinais e potencial tóxico. **Acta toxicológica argentina**, v. 23, n. 1, 2015.

RODRÍGUEZ-CONCEPCIÓN, M.; BORONAT, A. Elucidation of the methylerythritol phosphate pathway for isoprenoid biosynthesis in bacteria and plastids. A metabolic milestone achieved through genomics. **Plant physiology**, v. 130, n. 3, p. 1079-1089, 2002.

ROMERO-DÍEZ, R.; MATOS, M.; RODRIGUES, L.; BRONZE, M. R.; RODRÍGUEZ-ROJO, S.; COCERO, M. J.; MATIAS, A. A. Microwave and ultrasound pre-treatments to enhance anthocyanins extraction from different wine lees. **Food chemistry**, v. 272, p. 258-266, 2019.

ROSELLÓ-SOTO, E., GALANAKIS, C. M., BRNČIĆ, M., ORLIEN, V., TRUJILLO, F. J., MAWSON, R., BARBA, F. J. Clean recovery of antioxidant compounds from plant foods, by-products and algae assisted by ultrasounds processing. Modeling approaches to optimize processing conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 42, n. 2, p. 134-149, 2015.

ROSILLO, M. Á.; ALCARAZ, M. J.; SÁNCHEZ-HIDALGO, M.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. G.; ALARCÓN-DE-LA-LASTRA, C.; FERRÁNDIZ, M. L. Anti-inflammatory and joint protective effects of extra-virgin olive-oil polyphenol extract in experimental arthritis. **The Journal of nutritional biochemistry**, v. 25, n. 12, p. 1275-1281, 2014.

ROUMY, V.; GARCIA-PIZANGO, G.; GUTIERREZ-CHOQUEVILCA, A. L.; RUIZ, L.; JULLIAN, V.; WINTERTON P.; VALENTIN, A. Amazonian plants from Peru used by Quechua and Mestizo to treat malaria with evaluation of their activity. **Journal of ethnopharmacology**, v. 112, n. 3, p. 482-489, 2007.

RUNGRATANAWANICH, W.; MEMO, M.; UBERTI, D. Redox homeostasis and natural dietary compounds: Focusing on antioxidants of rice (oryza sativa I.). **Nutrients**, v. 10, n. 11, p. 1605, 2018.

RUSCONI, M.; CONTI, A. Review Theobroma cacao L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claims. **Pharmacological Research**, v.12, p. 5–13, 2010.

- SABOORA, A.; SAJJADI, S. T.; MOHAMMADI, P.; FALLAHI, Z. Antibacterial activity of different composition of aglycone and glycosidic saponins from tuber of Cyclamen coum Miller. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111662, 2019.
- SAIFULLAH, M., MCCULLUM, R., MCCLUSKEY, A., VUONG, Q. Comparison of conventional extraction technique with ultrasound assisted extraction on recovery of phenolic compounds from lemon scented tea tree (Leptospermum petersonii) leaves. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03666, 2020.
- SANDHAR, H. K.; KUMAR, B.; PRASHER, S.; TIWARI, P.; SALHAN, M.; SHARMA, P. A review of phytochemistry and pharmacology of flavonoids. **Internationale pharmaceutica sciencia**, v. 1, n. 1, p. 25-41, 2011.
- SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p.660 667, 2002.
- SANTANGELO, C.; FILESI, C.; VARÌ, R.; SCAZZOCCHIO, B.; FILARDI, T.; FOGLIANO, V.; D'ARCHIVIO, M.; GIOVANNINI, C.; LENZI, A.; MORANO, S. Consumption of extra-virgin olive oil rich in phenolic compounds improves metabolic control in patients with type 2 diabetes mellitus: a possible involvement of reduced levels of circulating visfatin. **Journal of endocrinological investigation**, v. 39, n. 11, p. 1295-1301, 2016.
- SANTOS FILHO, A. F., TORO, M. U., FERREIRA, I. C. Estudo fitoquimico, enzimático e capacidade antioxidante da polpa de bacaba (*Oenocarpus Bacaba* Mart.) PARAENSE. **Científic@-Multidisciplinary Journal**, v. 7, n. 2, p. 1-17, 2020.
- SARKAR, D.; SHETTY, K. Metabolic Stimulation of Plant Phenolics for Food Preservation and Health. Ann. Rev. **Food Sci Technol**, v. 5, p, 395–413, 2014.
- SCHOEFS, B. Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. **Trends in food science & technology**, v. 13, n. 11, p. 361-371, 2002.
- SCHOEFS, B. Determination of pigments in vegetables. **Journal of chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 217-226, 2004.
- SCHWARTZ, S. J.; LORENZO, T. V. Chlorophylls in foods. **Food Science and Nutrition**, v.29, n.1, p.1-17, 1990.
- SEAFORTH, C. E. Folk healing plants used in the Caribbean. In: **Folk healing plants used in the Caribbean**. Al Falaah Productions, 1998.
- SIEDENTOPP, U. El regaliz, una planta medicinal eficaz para la tos y las afecciones de estómago. **Revista Internacional de Acupuntura**, v. 2, n. 4, p. 249-252, 2008.
- SIES, H.; STAHL, W. Nutritional protection against skin damage from sunlight. **Annu. Rev. Nutr.**, v. 24, p. 173-200, 2004.
- SILVA, C.; GARCIA, V. A. S.; FRANCISCATO, L. M. S. Extração Assistida por Ultrassom de Compostos Bioativos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 18, n. 1, p. 81-96, 2016.

- SILVA, J. K.; BATISTA, Â. G.; CAZARIN, C. B. B.; DIONÍSIO, A. P.; BRITO, E. S.; MARQUES, A. T. B.; JUNIOR, M. R. M. Functional tea from a Brazilian berry: Overview of the bioactives compounds. **LWT-Food Science and Technology**, v. 76, p. 292-298, 2017.
- SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 4ª ed. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade/UFRGS/Ed.UFSC, 833p. 2002.
- SIMON, O. R.; SINGH, N. Demonstration of anticonvulsant properties of an aqueous extract of Spirit Weed (Eryngium foetifdum L.). **West Indian med. j**, v. 35, n. 2, p. 121-5, 1986.
- SINGH, B., SINGH, J. P., SINGH, N.; KAUR, A. Saponins in pulses and their health promoting activities: A review. **Food Chemistry**, v. 233, p. 540-549, 2017.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **Methods in enzymology**. Academic press, 1999. p. 152-178.
- SOLYMOSI, K.; MYSLIWA-KURDZIEL B: Chlorophylls and Their Derivatives Used in Food Industry and medicine. **Mini Rev Med Chem**, v. 17, p. 1194-1222, 2017
- SOUSA, J. R.; FARIAS, M. Y. V.; LEMOS, C. M. G. F.; SILVA, J. A.; SOUZA, M. C. M.; GONÇALVES, L. R. B. Avaliação da casca de Passiflora eduliscomo fonte de flavonoides. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n. 2, p. 556-563, 2015.
- SOUZA, W. A.; BOAS, O. M. G. C. V. A deficiência de vitamina A no Brasil: um panorama. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 12, p. 173-179, 2002.
- SPARG, S. G.; LIGHT, M. E.; VAN STADEN, J. Biological activities and distribuition of plant saponins. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 94, p. 219-243, 2004.
- SPIGNO, G. FAVERI, D. M. Microwave-assisted extraction of tea phenols: A phenomenological study. **Journal of Food Engineering**, v. 93, p. 210-217, 2009
- STÉFANI, N C.; FÁTIMA, C. A. K.; HELENA, S. M. F. Extração e quantificação de carotenoides em minitomate desidratado (Sweet Grape) através da aplicação de diferentes solventes. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, p. 25 32, 2017.
- SU, D.; WANG, Z.; DONG, L.; HUANG, F.; ZHANG, R.; JIA, X.; ZHANG, M. Impact of thermal processing and storage temperature on the phenolic profile and antioxidant activity of different varieties of lychee juice. **LWT**, v. 116, p. 108578, 2019.
- SUBCZYNSKI, W. K.; MARKOWSKA, E.; SIELEWIESIUK, J. Effect of polar carotenoids on the oxygen diffusion-concentration product in lipid bilayers. An EPR spin label study. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 1068, n. 1, p. 68-72, 1991.

- SWARNA, J.; LOKESWARI, T. S.; SMITA, M.; RAVINDHRAN, R. Characterisation and determination of in vitro antioxidant potential of betalains from Talinum triangulare (Jacq.) Willd. **Food chemistry**, v. 141, n. 4, p. 4382-4390, 2013.
- TANAKA, Y.; SASAKI, N.; OHMIYA, A. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 733-749, 2008.
- TAPAS, A. R.; SAKARKAR, D. M.; KAKDE, R. B. Flavonoids as nutraceuticals: a review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 3, p. 1089-1099, 2008.
- TENORE, G. C., NOVELLINO, E. BASILE, A. Nutraceutical potential and antioxidant benefits of red pitaya (Hylocereus polyrhizus) extracts. **Journal of Functional Foods**, v. 4, p. 129-136, 2012.
- TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 100–109, 2015.
- TOMŠIK, A.; PAVLIĆ, B.; VLADIĆ, J.; RAMIĆ, M.; BRINDZA, J.; VIDOVIĆ, S. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from wild garlic (Allium ursinum L.). **Ultrasonics sonochemistry**, v. 29, p. 502-511, 2016.
- TRYPIDIS, D.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; LOBO-PRIETO, A.; NENADIS, N.; TSIMIDOU, M. Z.; TENA, N. Real time monitoring of the combined effect of chlorophyll content and light filtering packaging on virgin olive oil photo-stability using mesh cell-FTIR spectroscopy. **Food chemistry**, v. 295, p. 94-100, 2019
- TSUCHIYA, H.; IINUMA, M Reduction of membrane fluidity by antibacterial sophoraflavanone G isolated from Sophora exigua. **Phytomedicine**, v. 7, n. 2, p. 161-165, 2000.
- UAWONGGUL, N.; CHAVEERACH, A.; THAMMASIRIRAK, S.; ARKARAVICHIEN, T.; CHUACHAN, C.; DADUANG, S. Screening of plants acting against Heterometrus laoticus scorpion venom activity on fibroblast cell lysis. **Journal of ethnopharmacology**, v. 103, n. 2, p. 201-207, 2006.
- VALDÉS, L.; TAMARGO, S. B.; SALAS, O. E. Y.; PLAZA L. Determinación de saponinas y otros metabolitos secundarios en extractos acuosos de Sapindus saponaria L.(jaboncillo). **Revista Cubana de Plantas Medicinales**, v. 20, n. 1, p. 106-116, 2015.
- VALDUGA, E.; TATSCH, P. O.; TIGGEMANN, L.; TREICHEL, H.; TONIAZZO, G.; ZENI, J.; DI LUCCIO, M.; JÚNIOR, A. F. Produção de carotenoides: microrganismos como fonte de pigmentos naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2429-2436, 2009.
- VARDANEGA, R.; SANTOS, D.T.; MEIRELES, M. A. Intensification of bioactive compounds extraction from medicinal plants using ultrasonic irradiation. **Pharmacognosy reviews**. v. 8, n. 16, p. 88-95, 2014.
- VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. **PhenolicsCompouds Biochemistry**. Gainesville: Springer. 2008.

- VIGANÓ, J.; BRUMER, I. Z.; CAMPOS BRAGA, P. A.; SILVA, J. K.; JÚNIOR, M. R. M.; REYES, F. G. R.; MARTÍNEZ, J. Pressurized liquids extraction as an alternative process to readily obtain bioactive compounds from passion fruit rinds. **Food and bioproducts processing**, v. 100, p. 382–390, 2016.
- VIGANÓ, J.; BRUMER, I. Z.; CAMPOS BRAGA, P. A.; SILVA, J. K.; JÚNIOR, M. R. M.; REYES, F. G. R.; MARTÍNEZ, J. Pressurized liquids extraction as an alternative process to readily obtain bioactive compounds from passion fruit rinds. **Food and bioproducts processing**, v. 100, p. 382–390, 2016.
- VILCHES, A.; GIL-PÉREZ, D. Papel de la Química y su enseñanza en la construcción de un futuro sostenible. **Educación química**, v. 22, n. 2, p. 90-102, 2011.
- VILLACHICA, H. Frutales y hortalizas promisorios de la Amazônia. Lima: Tratado de Cooperacion Amazônica, 1996, 385p.
- VIZZOTTO, M.; KROLOW, A. C. R.; WEBER, G. E. B. Metabólitos secundários encontrados em plantas e sua importância. **Embrapa Clima Temperado-Documentos (INFOTECA-E)**, 2010.
- VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.
- WANG, L.; WELLER, C. L. Recent advances in extraction of natural products from plants. **Trends in Food Science and Technology**, v.17, p. 300-312, 2006.
- WIDOMSKA, J.; WELC, R.; GRUSZECKI, W. I. The effect of carotenoids on the concentration of singlet oxygen in lipid membranes. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 1861, n. 4, p. 845-851, 2019.
- WINA, E.; MUETZEL, S.; BECKER, K. The Impact of Saponins or Saponin-Containing Plant Materials on Ruminant Production A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 21, p. 8093–8105, 2005.
- WOOTTON-BEARD, P. C.; BRANDT, K.; FELL, D.; WARNER, S.; RYAN, L. Effects of a beetroot juice with high neobetanin content on the early-phase insulin response in healthy volunteers. **Journal of nutritional science**, v. 3, p. 01 09, 2014.
- WU, H.; LI, C.; LI, Z.; LIU, R. ZHANG, A.; XIAO, Z.; MA, L.; LI, J.; DENG, S. Simultaneous extraction of oil and tea saponin from Camellia oleifera Abel. seeds under subcritical water conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 174, p. 88-94, 2018.
- XU, W.; ZHOU, Q.; YIN, J. J.; YAO, Y.; ZHANG, J. L. Anti-diabetic effects of polysaccharides from Talinum triangulare in streptozotocin (STZ)-induced type 2 diabetic male mice. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 575-579, 2015.
- YI, L.; CHEN, C. Y.; JIN, X.; MI, M. T.; YU, B.; CHANG, H.; ZHANG, T. Structural requirements of anthocyanins in relation to inhibition of endothelial injury induced by oxidized low-density lipoprotein and correlation with radical scavenging activity. **FEBS letters**, v. 584, n. 3, p. 583-590, 2010.

- YONG, Huimin; LIU, Jun. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100550, 2020.
- ZAGHDOUDI, K.; FRAMBOISIER, X.; FROCHOT, C.; VANDERESSE, R.; BARTH, D.; KALTHOUM-CHERIF, J.; BLANCHARD, F.; GUIAVARC'H, Y. Response surface methodology applied to Supercritical Fluid Extraction (SFE) of carotenoids from Persimmon (Diospyros kaki L.). **Food chemistry**, v. 208, p. 209-219, 2016.
- ZAKARIA, S. M.; KAMAL, S. M. M. Subcritical Water Extraction of Bioactive Compoundsfrom Plants and Algae: Applications in Pharmaceuticaland Food Ingredients. **Food Engineering Reviews**, v. 8 p. 23–34, 2016.
- ZAMORA-MARTÍNEZ, M. C.; PASCUAL POLA, C. N. Medicinal plants used in some rural populations of Oaxaca, Puebla and Veracruz, Mexico. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 35, n. 3, p. 229-257, 1992.
- ZEB, A.; IMRAN, M. Carotenoids, pigments, phenolic composition and antioxidant activity of Oxalis corniculata leaves. **Food Bioscience**, v. 32, p. 100472, 2019.
- ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; ROCA, M. Catabolism and bioactive properties of chlorophylls. **Current Opinion in Food Science**, v. 26, p. 94-100, 2019.
- ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E; ROCA, M. Catabolism and bioactive properties of chlorophylls. **Current Opinion in Food Science**, v. 26, p. 94-100, 2019.
- ZHANG, D. Y.; YAO, X. H.; DUAN, M. H.; LUO, M.; ZHAO, C. J.; ZU, Y. G.; FU, Y. J. An effective homogenate-assisted negative pressure cavitation extraction for the determination of phenolic compounds in pyrola by LC-MS/MS and the evaluation of its antioxidant activity. **Food & Function**, v. 6, n. 10, p. 3323-3333, 2015.
- ZHANG, W.; ZHANG, H. L.; LU, C. Q.; LUO, J. P.; ZHA, X. Q. A new kinetic model of ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from Chinese chive. **Food Chemistry**, v. 212, p. 274–281, 2016.
- ZHANG, Y.; VAREED, S. K.; NAIR, M. G. Human tumor cell growth inhibition by nontoxic anthocyanidins, the pigments in fruits and vegetables. **Life sciences**, v. 76, n. 13, p. 1465-1472, 2005.
- ZHAO, Y. C., XUE, C. H., ZHANG, T. T., WANG, Y. M. Saponins from sea cucumber and their biological activities. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 28, p. 7222-7237, 2018
- ZHENG H, YOU Y, HUA M, WU P, LIU Y, CHEN Z, ZHANG L, WEI H, LI Y, LUO M, ZENG Y, LIU Y, LUO D, ZHANG J, FENG M, HU R, PANDOL SJ, HAN Y. Chlorophyllin Modulates Gut Microbiota and Inhibits Intestinal Inflammation to Ameliorate Hepatic Fibrosis in Mice. **Front Physiol**, v. 09; p. 1671, 2018
- ZHENG, X.; XING, F. Ethnobotanical study on medicinal plants around Mt. Yinggeling, Hainan Island, China. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 124, n. 2, p. 197-210, 2009.

ZUBIAGUIRRE, L. B.; ARRIETA, N.; ITURREGUI, A.; MARTINEZ-ARKARAZO, I.; OLIVARES, M.; CASTRO, K.; MADARIAGA, J. M. Focused ultrasound solid–liquid extraction for the determination of organic biomarkers in beachrocks. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 430–439, 2015.