

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*  
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ALIMENTOS

ANDREIA GAPSKI FERREIRA DOS SANTOS

EFEITO DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS  
ASSOCIADA A RADIAÇÃO GAMA NA ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE  
MAÇÃ

PONTA GROSSA  
2022

ANDREIA GAPSKI FERREIRA DOS SANTOS

EFEITO DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS  
ASSOCIADA A RADIAÇÃO GAMA NA ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE  
MAÇÃ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pertencente ao Setor de Engenharias, Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Aline Alberti

PONTA GROSSA  
2022

Santos, Andreia Gapski Ferreira dos  
S237 Efeito da extração com Solventes Eutéticos Profundos associada a Radiação Gama na estabilidade de antocianinas de maçã. / Andreia Gapski Ferreira dos Santos. Ponta Grossa, 2022.  
78 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Aline Alberti.

1. Epicarpo. 2. Irradiação. 3. Fuji. 4. Malus domestica. 5. Flavonóides. I. Alberti, Aline. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

# TERMO DE APROVAÇÃO

**ANDREIA GAPSKI FERREIRA DOS SANTOS**

**"Efeito da extração com solventes eutéticos profundos associada a radiação gama na estabilidade de antocianinas de maçã".**

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre(a) no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:




---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Aline Alberti - UEPG-PR - Presidente



---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Vivian Cristina Ito - UNICESUMAR-PR - Membro Titular Externo



---

Dr. Alessandro Nogueira - UEPG-PR - Membro Titular Interno

Prof.

Ponta Grossa, 08 de novembro de 2022.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que tudo alinhou para que o desafio fosse alcançado.

Ao meu filho Leonardo Ferreira dos Santos que com um mês de vida, iniciou esta trajetória comigo. Me acompanhou durante este tempo de mestrado me proporcionando alegria, amor e coragem.

Ao meu filho Gabriel Ferreira dos Santos, que ainda gesto, por ser motivação e dar forças para a conclusão deste trabalho. A vocês, meus filhos, minha gratidão e meu amor infinito.

Ao meu companheiro de vida, Lucas Eduardo Ferreira dos Santos, por ser o marido e pai exemplar. Obrigado por tudo o que fez e faz por mim e pela nossa família. Te amo!

Aos meus pais, Luiz Gapski e Leonora Sudoski Gapski, por todo incentivo, ajuda e amor.

A professora Dr.<sup>a</sup> Aline Alberti, minha orientadora, pela parceria, paciência e conhecimentos transmitidos. Obrigado pela orientação e disponibilidade em todos os momentos que precisei. Tive muita sorte de tê-la como orientadora.

A professora Dr.<sup>a</sup> Vivian Ito, que contribuiu com parte da pesquisa. Agradeço imensamente pela atenção e disponibilidade.

Aos colegas do Grupo de Trabalho sobre Maçãs, que de alguma forma, contribuíram para a elaboração desse estudo.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela infraestrutura e suporte dado para o êxito dessa pesquisa.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização desta pesquisa.

Já pensei em desistir muitas  
vezes em um único dia, mas  
nunca desisti um dia se quer.

Napoleon Hill

## RESUMO

O epicarpo da maçã é uma fonte valiosa de fitoquímicos, com destaque aos polifenóis, que estão mais concentrados nesta parte da fruta. As antocianinas são um exemplo destes compostos, as quais são responsáveis pela coloração vermelha, característica das maçãs. Estes compostos podem ser extraídos com Solventes Eutéticos Profundos - DES, que são biodegradáveis e possuem grande potencial de extração. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a extração com solventes eutéticos profundos e o efeito da radiação gama na estabilidade de antocianinas de maçã. Inicialmente, a extração das antocianinas do epicarpo fresco de maçãs *Fuji Suprema* foi realizada usando sete solventes, sendo eles: Etanol 70% acidificado com HCl (1%); Metanol 70% acidificado com HCl (1%); DES 1 composto por Cloreto de Colina (ChCl) e propilenoglicol; DES 2 composto por ChCl e ácido tartárico; DES 3 composto por ChCl e ácido cítrico; DES 4 composto por ChCl e ácido málico e DES 5 composto por ChCl e glicerol. Dentre estes, os três solventes com melhor extração de antocianinas, foram expostos à radiação gama nas doses de 0,5 e 1,0kGy. Uma amostra do epicarpo foi irradiada nas doses citadas anteriormente, para posterior extração com os mesmos solventes. Em seguida, a estabilidade dos extratos foi analisada, frente a luz e temperatura (60°C, 70°C, 80°C e 90°C) em relação ao conteúdo de antocianinas monoméricas totais, pelo método de pH diferencial e por CLAE. A atividade antioxidante por DPPH e o conteúdo de compostos fenólicos totais foram analisados. Os melhores solventes extratores de antocianinas foram: Etanol 70% acidificado (1%) com HCl (20,55 mg de cianidina-3-glicosídeo/g massa seca); DES 1 composto por ChCl e propilenoglicol (20,82 mg de cianidina-3-glicosídeo/g massa seca) e DES 2 composto por ChCl e ácido tartárico (22,22 mg de cianidina-3-glicosídeo/g massa seca). Os extratos irradiados tiveram maior teor de Antocianina Monomérica Total - AMT (até 14% a mais) do que os não-irradiados. Na cinética de degradação, obteve-se uma redução significativa no teor de antocianinas logo nos 30 min iniciais, e isso ocorreu em todos os extratos analisados, independente de dose de radiação ou do solvente. Nas temperaturas de 80°C e 90°C as antocianinas chegaram próximo a serem totalmente degradadas. Os extratos realizados com o epicarpo irradiado, mostraram-se mais estáveis à degradação frente a temperatura (60°C e 70°C) e a luz. A exposição à luz e à temperatura diminuiu os Compostos Fenólicos Totais e a atividade antioxidante pelo método de DPPH. A extração com DES bem como, a aplicação de radiação, mostrou-se promissora na extração de antocianinas do epicarpo da maçã, mostrando potencial para uso na indústria.

**Palavras-chave:** Epicarpo. Irradiação. *Fuji. Malus domestica*. Flavonóides.

## ABSTRACT

The apple epicarp is a valuable source of phytochemicals, especially polyphenols, which are more concentrated in this part of the fruit. Anthocyanins are an example of these compounds, which are responsible for the red color, characteristic of apples. These compounds can be extracted with Deep Eutectic Solvents - DES, which are biodegradable and have great extraction potential. Therefore, the objective of this work was to evaluate the extraction with deep eutectic solvents and the effect of gamma radiation on the stability of apple anthocyanins. Initially, the extraction of anthocyanins from the fresh epicarp of *Fuji Suprema* apples was performed using seven solvents, namely: Ethanol 70% acidified with HCl (1%); Methanol 70% acidified with HCl (1%); DES 1 composed of Choline Chloride (ChCl) and propylene glycol; DES 2 composed of ChCl and tartaric acid; DES 3 composed of ChCl and citric acid; DES 4 composed of ChCl and malic acid and DES 5 composed of ChCl and glycerol. Among these, the three solvents with the best anthocyanin extraction were exposed to gamma radiation at doses of 0.5 and 1.0kGy. A sample of the epicarp was irradiated at the doses mentioned above, for later extraction with the same solvents. Then, the stability of the extracts was analyzed, against light and temperature (60°C, 70°C, 80°C and 90°C) in relation to the content of total monomeric anthocyanins, by the differential pH method and by HPLC. The antioxidant activity by DPPH and the content of total phenolic compounds were analyzed. The best anthocyanin extractor solvents were: Ethanol 70% acidified (1%) with HCl (20.55 mg of cyanidin-3-glycoside/g dry mass); DES 1 composed of ChCl and propylene glycol (20.82 mg of cyanidin-3-glycoside/g dry mass) and DES 2 composed of ChCl and tartaric acid (22.22 mg of cyanidin-3-glycoside/g dry mass). The irradiated extracts had a higher Total Monomeric Anthocyanin - AMT content (up to 14% more) than the non-irradiated ones. In the kinetics of degradation, a significant reduction in the anthocyanin content was obtained in the initial 30 min, and this occurred in all extracts analyzed, regardless of radiation dose or solvent. At temperatures of 80°C and 90°C anthocyanins were close to being completely degraded. The extracts made with the irradiated epicarp showed to be more stable to degradation against temperature (60°C and 70°C) and light. Exposure to light and temperature decreased Total Phenolic Compounds and antioxidant activity by the DPPH method. The extraction with DES, as well as the application of radiation, showed to be promising in the extraction of anthocyanins from the epicarp of the apple, showing potential for use in the industry.

**Keywords:** Epicarp. Irradiation. *Fuji. Malus domestica*. Flavonoids.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representação esquemática simplificada dos componentes mais importantes das maçãs .....	16
Figura 2	Compostos fenólicos da maçã .....	17
Figura 3	Estrutura geral das antocianidinas .....	20
Figura 4	Estrutura química da cianidina e seus glicosídeos .....	21
Figura 5	Métodos de extração de antocianinas .....	23
Figura 6	Epicarpo (casca) fresca de maçã <i>Fuji</i> .....	30
Figura 7	Fluxograma da Metodologia da Dissertação .....	31
Figura 8	Efeito das doses de radiação gama (0,5 e 1,0kGy) no teor de antocianinas monoméricas totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelo método de DPPH nos extratos .....	41
Figura 9	Amostras dos extratos etanólicos .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Teor de polifenóis da maçã ( <i>Malus domestica</i> ) inteira/in natura de acordo com o Phenol-Explorer e a Base de dados de flavonóides e proantocianidinas da USDA.....	18
Tabela 2	Denominação das amostras irradiadas .....	32
Tabela 3	Concentração de Antocianinas Monoméricas Totais (AMT), Compostos Fenólicos Totais (CFT) e atividade antioxidante pelo método de DPPH em diferentes experimentos de extração .....	38
Tabela 4	Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 60°C .....	47
Tabela 5	Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 70°C .....	48
Tabela 6	Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 80°C.....	49
Tabela 7	Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 90°C.....	50
Tabela 8	Efeito da radiação gama na concentração de cianidina-3-galactosídeo nos extratos .....	51
Tabela 9	Efeito da temperatura nos valores k, T <sub>1/2</sub> e E <sub>a</sub> para degradação de antocianinas nos extratos entre 60 a 90°C..	53
Tabela 10	Parâmetros termodinâmicos obtidos para a degradação de antocianinas durante o aquecimento .....	55
Tabela 11	Atividade antioxidante pelo método de DPPH (expresso em µmol ET/g de massa seca) nas amostras expostas à temperatura de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C .....	58
Tabela 12	Concentração de Compostos Fenólicos Totais (expresso em mg/g de massa seca) nas amostras expostas à temperatura de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C .....	59
Tabela 13	Efeito da radiação gama na concentração de cianidina-3-galactosídeo (expresso em mg/g de cianidina-3-glicosídeo) em extratos expostos a luz.....	61
Tabela 14	Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a luz .....	62
Tabela 15	Concentração de CFT (expresso em mg/g de massa seca) no início e fim da cinética da luz .....	63
Tabela 16	Capacidade antioxidante pelo método de DPPH (expresso em µmol TE/g de massa seca) no início e fim da cinética da luz.....	63

## LISTA DE SIGLAS

ABPM – Associação Brasileira dos Produtores de Maçã  
AMT – Antocianina Monomérica Total  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
AVC – Acidente Vascular Cerebral  
CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura  
CFT – Compostos Fenólicos Totais  
ChCl – Cloreto de Colina  
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
DES – Solvente Eutético Profundo  
DAEU – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos  
EAM – Extração assistida por micro-ondas  
EAU – Extração assistida por ultrassom  
EEAU – Extração enzimática assistida por ultrassom  
EPAU – Extração eutética profunda assistida por ultrassom  
EPAGRI – Empresa de pesquisa agropecuária e extensão rural de Santa Catarina  
ESDC – Extração supercrítica de dióxido de carbono  
FAO - *Food and Agriculture Organization*  
FDA – Food and Drug Administration  
HBA – Aceptor de ligação hidrogênio  
HBD – Doador de ligação hidrogênio  
h - hora  
HCl – Ácido clorídrico  
IAEA – *International Atomic Energy Agency*  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
Kg – Quilograma  
KGy – QuiloGrays  
min - minuto  
mg – Miligrama  
NADES – Solvente Eutético Profundo Natural  
PAL - Fenilalanina amonia-liase  
PF – Peso fresco  
USP – Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>13</b>
3.1 MAÇÃ .....	13
3.1.1 Composição Físico-química e Compostos Fenólicos da Maçã .....	14
3.2 ANTOCIANINAS .....	18
3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DO EPICARPO DA MAÇÃ .....	21
3.4 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) .....	23
3.5 IRRADIAÇÃO EM ALIMENTOS .....	25
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
4.1 MATERIAIS .....	28
4.2 MÉTODOS .....	28
4.2.1 Obtenção do Epicarpo .....	28
4.2.2 Preparação dos DES .....	29
4.2.3 Extração .....	30
4.2.4 Irradiação dos Extratos .....	31
4.2.5 Caracterização dos Extratos .....	31
4.2.5.1 Antocianinas monoméricas totais (AMT) .....	31
4.2.5.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método de DPPH..	32
4.2.5.3 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT) .....	33
4.2.6 Estabilidade dos Extratos .....	33
4.2.6.1 Estabilidade frente a temperatura .....	33
4.2.6.2 Estabilidade frente à luz .....	35
4.2.7 Determinação de Antocianinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE .....	35
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS E ESCOLHA DE DES .....	37
5.2 EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NOS EXTRATOS .....	39
5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NOS EXTRATOS IRRADIADOS .....	44
5.3.1 Efeitos da Radiação Gama na Cinética de Degradação Térmica do Conteúdo Total de Antocianinas (CTA) .....	50
5.3.1.1 Análise termodinâmica do processo de degradação de antocianinas .....	53
5.3.2 Efeito da Temperatura nos Extratos Irrradiados na Atividade Antioxidante e Compostos Fenólicos Totais (CFT) .....	55
5.3.3 Efeito da Luz na Estabilidade dos Extratos Irrradiados .....	59
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A maçã é uma das frutas mais consumidas no mundo, e devido ao seu teor de compostos bioativos, se tornou aliada na promoção da saúde. Estudos indicam que a maçã pode contribuir para a diminuição do colesterol, prevenção de doenças respiratórias, diminuição do risco de diabetes e do acidente vascular cerebral - AVC, melhora as funções cerebrais, auxilia na prevenção o câncer, regula o intestino evitando constipações, auxilia na perda de peso e na diminuição do ritmo de envelhecimento.

Estes efeitos benéficos são atribuídos aos compostos fenólicos e flavonóides abundantes em legumes e frutas, inclusive na maçã. Entre os flavonóides, as antocianinas são consideradas os compostos mais ativos biologicamente, contribuindo para o alto potencial antioxidante. As antocianinas são responsáveis pela maioria das cores vermelha, azul e roxa dos vegetais, podendo ser extraídas e utilizadas como corante natural. O interesse da indústria de alimentos em substituir corantes sintéticos por pigmentos naturais, se deve tanto por ações legislativas quanto por demandas de consumidores, o que fez aumentar os estudos que otimizem a extração das antocianinas. Na maçã, a concentração de antocianinas é maior na casca, e o teor pode variar de acordo com a cultivar, com a biossíntese de antocianinas em presença de luz, com o grau de maturação, ambiente de plantio e condições de estocagem.

As antocianinas são suscetíveis à mudança de cor e degradação devido à suas estruturas frágeis, e sua estabilidade é influenciada pela temperatura, luz, radiação ultravioleta, íons metálicos, ácido ascórbico e pH. Além disso, as tecnologias empregadas no método de extração e o solvente utilizado, influenciam fortemente na sua estabilidade.

Além das tecnologias utilizadas para melhorar a extração, existem também as que favorecem a conservação. Neste sentido, a irradiação gama surgiu como um método alternativo para o aumento de vida de prateleira, dispensando o uso de conservantes químicos. A aplicação desse tratamento tem apresentado resultados muito satisfatórios em diversos aspectos da tecnologia de alimentos, como desinfestação, esterilização, inibição da brotação e prolongamento da vida útil de materiais vegetais. Além disso, baixas doses de radiação não oferecem perigo toxicológico, tampouco comprometem o valor nutricional. Estudos tem demonstrado

que a irradiação pode aumentar o conteúdo de certos fitoquímicos, elevando a capacidade antioxidante, e conseqüentemente, melhorando a qualidade do produto final. Os efeitos do tratamento por radiação sobre estes compostos são dependentes da dose aplicada, da especificidade do produto, e da sensibilidade de cada composto.

Muitos estudos têm avaliado a aplicação de Solventes Eutéticos Profundos (DES) na extração, como também, a utilização da radiação gama na conservação de alimentos. Porém, até o momento, não foram encontrados estudos que avaliem estas duas tecnologias associadas na extração e estabilidade de antocianinas. Diante do exposto, o presente trabalho pretende avaliar a estabilidade das antocianinas do epicarpo da maçã obtidas através da extração com diferentes solventes eutéticos profundos, associadas a radiação gama.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da extração com solventes eutéticos profundos e da radiação gama na estabilidade de antocianinas de maçã.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a extração de antocianinas do epicarpo de maçã por método convencional com solvente orgânico e utilizando solventes eutéticos profundos;
- Analisar o conteúdo de antocianinas monoméricas totais nos extratos do epicarpo de maçãs;
- Investigar o efeito da radiação gama na estabilidade das antocianinas nos extratos.
- Verificar o efeito da radiação gama nas antocianinas do epicarpo das maçãs antes do processo de extração.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 MAÇÃ

A maçã (*Malus domestica* Borkh), pertence à família Rosaceae e subfamília *Maloideae* (Pomoidae). Representa um dos frutos de árvore caducifolia mais importantes que geralmente são cultivados em regiões temperadas e tropicais (FERREE; WARRINGTON, 2015).

A maçã é a terceira fruta mais produzida em todo o mundo, depois da banana e da melancia com uma produção que atingiu 87 milhões de toneladas em 2019. A China é o maior produtor com 40,5 milhões de toneladas por ano. Em seguida, os principais países produtores são Estados Unidos da América, Turquia e Polônia onde cada um produz cerca de 4 milhões de toneladas por ano. A produção do Chile, Rússia, Ucrânia e Brasil giram em torno de 1,2 milhão de t por ano (FAOSTAT, 2022).

A quantidade de maçãs produzidas no Brasil em 2021 foi de 1.297.424 toneladas, em uma área de 32.879 ha. Os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul são os maiores produtores de maçã do país, responsáveis por 52,6% e 44,8% respectivamente. No estado de Santa Catarina as cidades com maior produção média de maçãs são: São Joaquim e Fraiburgo e no estado do Rio Grande do Sul (RS) as cidades com maior produção são: Vacaria, Caxias do Sul e Bom Jesus (EPAGRI, 2006).

Levantamento realizado pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI, mostra que entre os anos de 2014 e 2019, a média de participação de cultivares na produção brasileira de maçã foi a seguinte: 56% do grupo Gala; 39% de *Fuji*; e 6% de outros (ABPM, 2019).

As condições climáticas da região sul do Brasil são favoráveis para o cultivo da macieira, onde a faixa ideal de temperatura durante o ciclo vegetativo fica entre 18 e 23°C (RICCE *et al.*, 2018). As variáveis climatológicas que mais influenciam a macieira são precipitação pluviométrica, temperatura, luminosidade, vento e radiação solar. A altitude e a topografia ao redor do pomar também são fatores importantes a serem considerados (EPAGRI, 2006).

A exportação das maçãs do Brasil foi de US\$ 23,21 milhões, no primeiro trimestre de 2021, com um volume de 30,2 mil toneladas da fruta. Embora os dados estatísticos da safra 2020/2021 ainda não estejam definidos, observou-se que o país



apresentou crescimento de 112% no valor das exportações entre estes anos (EPAGRI, 2021).

As maçãs também estão entre as frutas mais consumidas no mundo e isto se deve principalmente, à alguns fatores como, disponibilidade da fruta no mercado durante todo o ano, o custo relativamente baixo, as características funcionais e antioxidantes da fruta, a facilidade de consumo bem como, a variedade produtos existentes (SHINOHARA *et al.*, 2010; DACCACHE *et al.*, 2020).

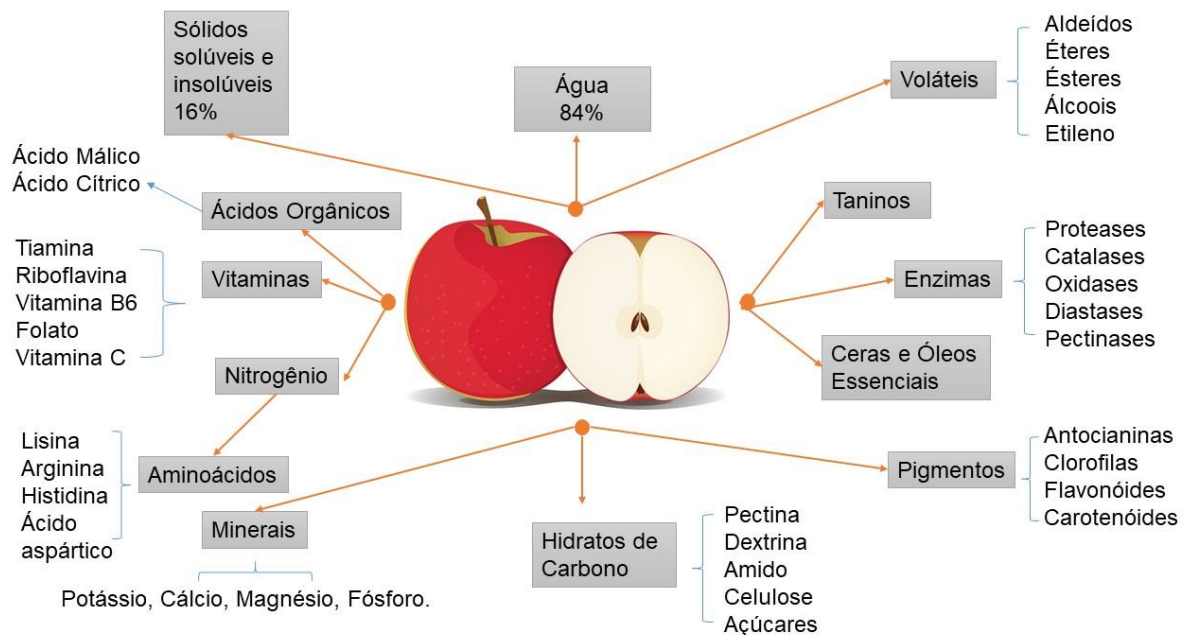
O fato do consumo da maçã estar relacionado a benefícios à saúde também contribui para sua popularidade. Vários estudos mostraram que os compostos bioativos nela presente, conferem efeitos funcionais positivos ao organismo (RANA; BHUSHAN, 2016; LYU *et al.*, 2020). A fruta pode exercer efeito protetor contra doenças cardiovasculares, asma, disfunções pulmonares, diabetes, hipertensão, hiperlipidemia, hiperglicemia, função endotelial, estresse oxidativo e obesidade (CICERO; FOGACCI; COLLETTI, 2017, COSTA *et al.*, 2017, SAMPATH *et al.*, 2017, BONDONNO *et al.*, 2018, CORY, *et al.*, 2018, GIGLIO *et al.*, 2018, ZIELINSKA *et al.* 2019). Pesquisas revelaram que os polifenóis da maçã reduzem o risco de vários tipos de câncer, como câncer de cólon, próstata, bexiga, mama e fígado (JAGANATHAN *et al.*, 2014; KAO *et al.*, 2015; LOUNG *et al.*, 2019; REAGAN-SHAW *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2009). Além dos efeitos anticancerígenos, os compostos fenólicos, mostraram efeitos anti-inflamatórios significativos sob sistemas *in vitro* e *in vivo* (DENIS *et al.*, 2016; FERNANDES *et al.*, 2019; ZHANG; YING, 2011).

### 3.1.1 Composição Físico-química e Compostos Fenólicos da Maçã

As maçãs quando maduras são compostas majoritariamente por cerca de 85% de água, carboidratos, ácidos orgânicos, proteínas, lipídios, minerais e vitaminas (Figura 1) (LOZANO, 2006). O ácido L-málico é o principal ácido orgânico encontrado nas maçãs. O ácido cítrico é encontrado em concentrações muito baixas. A acidez da fruta pode variar de 0,1 a 2,5 g de ácido málico em 100 g de suco (VALOIS; MERWIN; PADILLA-ZAKOUR, 2006). O sabor das maçãs é adocicado, devido ao teor elevado de açúcares, os quais podem ser citados, frutose, galactose, sacarose e glucose (FELICIANO *et al.*, 2010). A fruta também é fonte de vitamina C, vitamina B12, vitamina D e tocoferóis (BELITZ; GROSCH, 2009).

As maçãs possuem grandes quantidades de pectinas, celuloses, hemiceluloses e ligninas (FELICIANO *et al.*, 2010), e constituem uma boa fonte de fibras com uma adequada proporção entre fração insolúvel e solúvel. A fração de fibra solúvel contribui de forma decisiva para o aumento de volume do bolo alimentar e, portanto, para a sensação de saciedade, uma vez que possui a capacidade de reter água numa quantidade várias vezes superior ao seu próprio peso (FIGUEROLA *et al.*, 2005).

Figura 1: Representação esquemática simplificada dos componentes mais importantes das maçãs.



Fonte: (adaptado de Lozano, 2006).

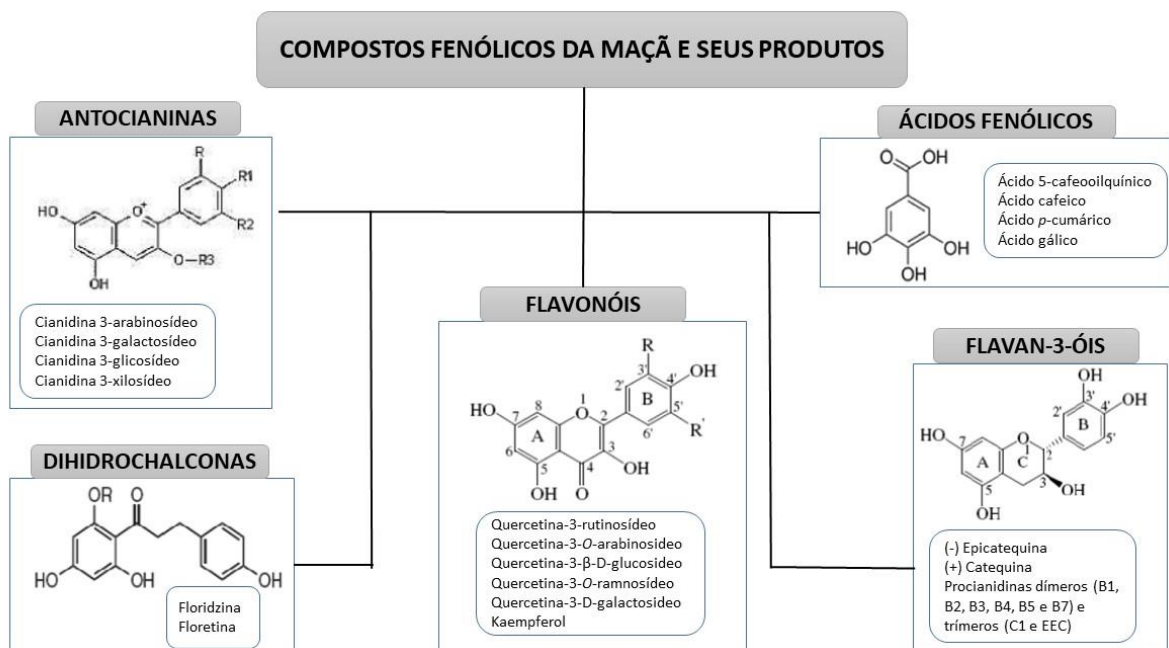
Na composição bioquímica, os compostos fenólicos, que compreendem os ácidos fenólicos e os flavonóides, são metabólitos de grande importância, pois, desempenham um papel importante nas propriedades sensoriais, nutricionais e antioxidantes da fruta (DACCACHE *et al.*, 2020).

As principais classes de compostos fenólicos na fruta são os flavonóides e os ácidos fenólicos (Figura 2), este último representado pelo ácido clorogênico e ácido p-cumaroilquínico. Na classe dos flavonoides estão os flavanóis (epicatequina, catequina e procianidinas), dihidrochalconas (floreína e floridzina), flavonóis (glicosídeos de quercetina) e as antocianinas (cianidina galactosídeo) (ALBERTI *et al.*, 2014; KSCHONSEK *et al.*, 2018).

Ésteres de ácido hidroxicinâmico representam uma das principais classes de ácidos fenólicos em diferentes espécies de maçãs (TSAO *et al.*, 2003). Ácido

clorogênico e o ácido quínico, estão presentes em concentrações altas tanto na casca quanto na polpa da maioria dos cultivares de maçã. O ácido 5-p-cafeoilquínico, que também pode ser chamado de ácido clorogênico, é comumente encontrado na maçã (GUYOT *et al.*, 1998). A oxidação do ácido clorogênico é o principal responsável pelo escurecimento que ocorre no suco de maçã e na sidra (RICHARD-FORGET; GOUPY, 1994).

Figura 2: Compostos fenólicos da maçã.



Fonte: Adaptado de Zardo, 2019; Shahidi e Naczki, 1995.

Os flavan-3-óis monoméricos constituem a segunda maior classe de polifenóis na maçã depois dos ácidos hidroxicínâmicos. Eles são representados apenas por catequina e epicatequina. Epicatequina e catequina foram identificadas como substratos da polifenoloxidase, responsável pelo escurecimento enzimático (ROCHA; MORAIS, 2001). As dihidrochalconas também representam uma classe específica de flavonóides encontrados nas frutas da macieira, sendo que sua maior concentração está nas sementes (GUYOT *et al.*, 1998; JAWAD *et al.*, 2013).

A Tabela 1 mostra as concentrações de polifenóis em maçãs *in natura* de acordo com banco de dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e o banco de dados Phenol-Explorer (BONDONNO *et al.*, 2017).

Tabela 1: Teor de polifenóis da maçã (*Malus domestica*) inteira/*in natura* de acordo com o Phenol-Explorer e a Base de dados de flavonóides e proantocianidinas da USDA.

Classe de Polifenóis	Compostos	Phenol-Explorer (mg/100g)	Bancos de dados USDA (mg/100g)
Antocianinas	Cianidina 3-O-arabinósídeo	0,06	-
	Cianidina 3-O-galactosídeo	0,81	-
	Cianidina 3-O-xilosídeo	0,06	-
	Peonidina	-	0,02
Diidrochalconas	3-Hidroxfloretina 2'-O-glicosídeo	0,11	-
	Floretina 2'-O-xilosil-glicosídeo	2,58	-
	Floridzina	2,69	-
Flavanóis	(+) -Catequina	1,22	-
	(-) -Epicatequina	8,37	-
	(+) -Catequina	-	1,30
	(-) -Epicatequina	-	7,53
	(-) -Epicatequina 3-galato	-	0,01
	(-) -Epigalocatequina	-	0,26
	(-) -Epigalocatequina 3-galato	-	0,19
Flavonas	Luteolina	-	0,12
Flavonóis	Quercetina	0,13	-
	Quercetina 3-O-arabinósídeo	1,40	-
	Quercetina 3-O-galactosídeo	2,36	-
	Quercetina 3-O-glicosídeo	0,64	-
	Quercetina 3-O-ramnosídeo	1,33	-
	Quercetina 3-O-rutinosídeo	0,22	-
	Quercetina 3-O-xilosídeo	0,78	-
	Kaempferol	-	0,14
Ácidos hidroxibenzóicos	Ácido gentísico	0,22	-
	Ácido Siringico	0,9	-
Ácidos hidroxicinâmicos	Ácido 4-cafeoilquínico	0,54	-
	ácido 4-p-cumaroilquínico	2,25	-
	Ácido 5-Cafeoilquínico	13,37	-
	Ácido 5-p-Coumaroilquínico	1,05	-
	Ácido cafeico	0,33	-
	Ácido ferúlico	0,07	-
	ácido p-cumárico	0,27	-

Nota: Colunas preenchidas com – significam que não foram encontrados valores no Banco de Dados. Adaptado de: Bondonno *et al.* (2017).

O teor de compostos fenólicos na porção total da maçã está entre 1.000 e 6.000 mg/kg de peso fresco, sendo que em algumas cultivares pode chegar a 10.000 mg/kg de peso fresco (GORINSTEIN *et al.*, 2001). Nas frutas, o teor destes compostos é influenciado principalmente pela cultivar, mas outros fatores, como condições ambientais, estresse biológico e grau de maturação, também são importantes, além do método de extração dos compostos (ZARDO *et al.*, 2013; ALBERTI, 2014; ALBERTI *et al.*, 2016).

Apesar de a casca representar apenas cerca de 10% do peso do fruto inteiro, constitui uma importante fonte de compostos antioxidantes (ŁATA *et al.*, 2009). O epicarpo da maçã contém mais compostos fenólicos totais e flavonóides em relação

a polpa (ALBERTI, 2014) e isso se deve principalmente, a função protetora que a epiderme tem à luz ultravioleta (SOLOVCHENKO e SCHMITZ-EIBERGER, 2003).

Os polifenóis encontrados no epicarpo da maçã são os flavonóides como procianidinas, catequina, epicatequina, floridzina e os glicosídeos de quercetina. Além destes, os ácidos hidroxibenzóicos e ácidos hidroxicinâmicos (como o ácido clorogênico) (ESCARPA e GONZALEZ, 1998). Esses compostos são encontrados em concentrações muito mais baixas na polpa da maçã, exceto no ácido clorogênico, que tende a ser maior na polpa do que na casca.

Os glicosídeos de quercetina são encontrados quase exclusivamente no epicarpo da maçã. A quercetina 3-glicosídeo é a principal representante deste grupo, encontrado majoritariamente na casca (WOJDYLO, OSZMIAŃSKI, LASKOWSKI; 2008).

Há um aumento significativo no teor de quercetina no epicarpo de maçãs expostas amplamente à luz solar, porém os níveis de catequinas, floridzina e ácido clorogênico são em grande parte independente da exposição à luz (AWAD, WAGENMAKERS, E DE JAGER, 2001). Em particular, a concentração de epicatequina na casca pode ser até dez vezes maior do que na polpa (BURDA, OLESZEK, LEE, 1990).

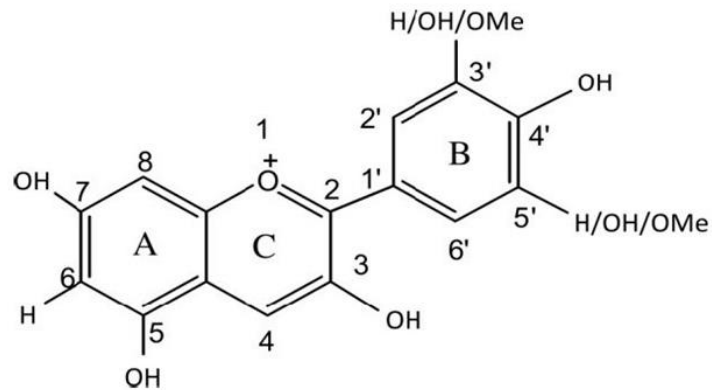
Além de polifenóis, o epicarpo contém quantidades consideráveis de triterpenóides – essencialmente na parte interna – que se encontram concentrados na camada de cera cuticular, nomeadamente o ácido ursólico (principal constituinte desta camada de cera), que tem demonstrado possuir propriedades antioxidantes (FRIGHETTO *et al.*, 2008) É importante ressaltar que, o teor de compostos fenólicos totais bem como a atividade antioxidante das maçãs variam de acordo com a cultivar (ALBERTI, 2014).

### 3.2 ANTOCIANINAS

Como mencionado anteriormente, as antocianinas pertencem à classe dos flavonóides, que são sintetizados pelas plantas como parte de seu metabolismo secundário. As diferenças entre as subclasses é a estrutura básica cátion flavilium (Figura 3) presente nas antocianinas, onde são classificadas de acordo com o número e posição de seus grupos hidroxila, pelo grau de metoxilação e pelo número de moléculas de açúcares. O esqueleto do íon flavilium, que consiste em C-6 (anel A) C-

3 (anel C) C-6 (anel B) é o esqueleto comum de carbono de antocianidinas agliconas (HARBORNE, 1998; SHAHIDI; NACZK, 2004).

Figura 3: Estrutura geral das antocianidinas.



Fonte: (Harborne, 1998).

As antocianinas são os tipos mais comuns de pigmentos encontrados nas plantas. No entanto, apenas seis antocianidinas são amplamente distribuídas na natureza, que são: cianidina, delphinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina e petunidina (EDER, 2000; KONG *et al.*, 2003; KHOO *et al.*, 2017).

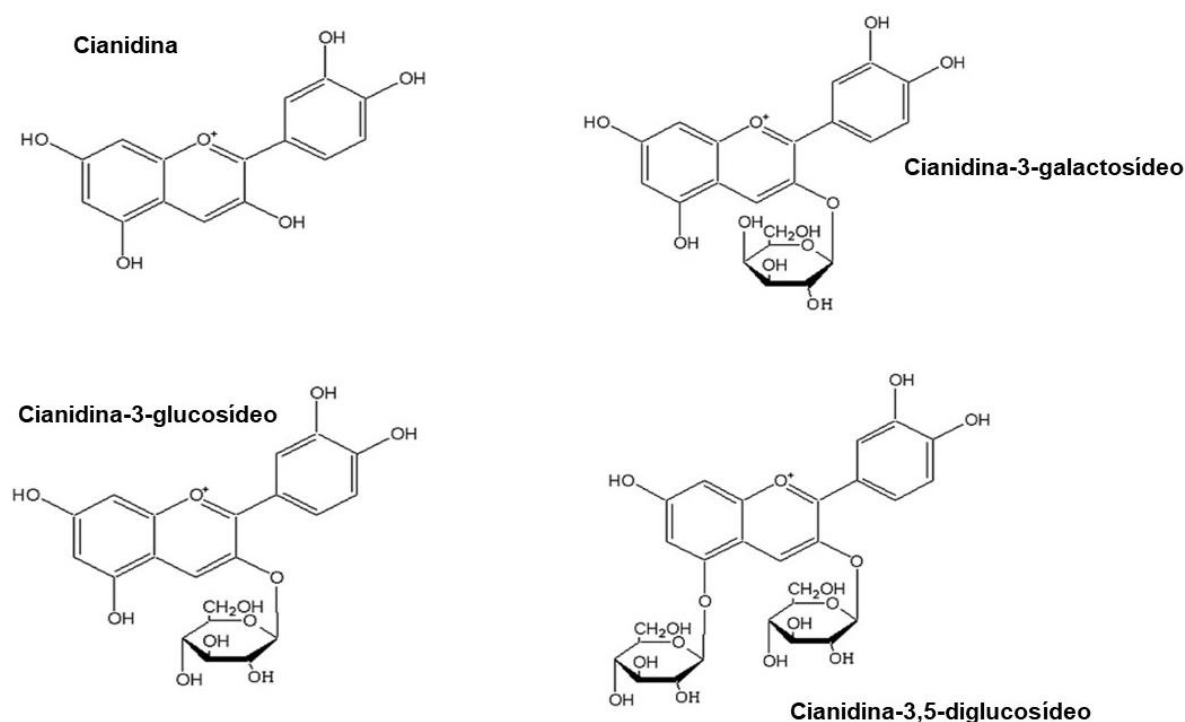
A coloração do epicarpo das maçãs é dividida em cor subjacente e cor da superfície, cuja função é destinada aos compostos presentes. A cor subjacente é determinada pela clorofila e carotenóides, e a cor da superfície por clorofilas, carotenóides, antocianinas e flavonoides (NA, WANG E HAN, 2020; AN *et al.*, 2012; ONIK *et al.*, 2018).

As antocianinas e seus derivados, são os principais pigmentos que determinam a coloração vermelha da maçã (ALLAN, HELLENS E LAING, 2008). A cor verde, característica do período da pré-maturação, desaparece quando a maçã amadurece, devido à degradação contínua das clorofilas (pela ação da clorofilase). Em contrapartida, o teor de antocianinas aumenta e a cor vermelha torna-se visível (HONDA E MORIYA, 2018).

Na maçã, mais especificamente no epicarpo, a antocianina majoritária é a cianidina-3-galactosídeo (BI *et al.*, 2014; DAR *et al.*, 2019). Esta antocianina foi identificada primeiramente em 1931 por Robinson e Robinson como um 3-monosídeo da cianidina. Então Duncan e Dustman (1936) e Sando (1937) identificaram o pigmento antocianina predominante em maçãs como cianidina-3-galactosídeo (Figura

4). Desde então, vários pesquisadores confirmaram isso como o principal pigmento em várias cultivares e espécies de *Malus* de todo o mundo (SUN E FRANCIS, 1967; PAIS e GOMBKOTO, 1967; DURKEE e JONES, 1969). Harborne (1967) analisou 15 espécies de *Malus* e descobriu que todas continham cianidina-3-galactosídeo.

Figura 4: Estrutura química da cianidina e seus glicosídeos.



Fonte: Adaptado de Duncan e Dustman (1936) e Sando (1937).

As antocianinas são responsáveis pelas cores vermelho, azul e roxo das plantas, sendo sua cor intensificada quando está presente em pH baixo (HEREDIA *et al.*, 1998; DELGADO-VARGAS; PAREDES-LOPEZ, 2003). As antocianinas têm sido amplamente usadas como corantes naturais para alimentos. No entanto, a cor e a estabilidade desses pigmentos são influenciadas pelo pH, luz, temperatura e estrutura. Em pH ácido, as antocianinas apresentam pigmentos vermelhos, enquanto mudam para o azul em um ambiente básico. No entanto, em pH básico, as antocianinas são instáveis e tendem a se oxidar e formar compostos na cor marrom.

A estabilidade da antocianina também depende do anel B em sua estrutura e da presença de grupos hidroxila ou metoxila. A presença de um íon oxônio adjacente ao carbono 2 torna as antocianinas suscetíveis ao ataque nucleofílico por compostos como dióxido de enxofre, ácido ascórbico, peróxido de hidrogênio ou água. A

presença de íons metálicos, temperatura, luz e oxigênio também podem afetar sua estabilidade (KHOO *et al.*, 2017).

Além do uso como corante alimentar, esses compostos são utilizados em produtos nutracêuticos, pois proporcionam inúmeros efeitos benéficos à saúde. Muitos estudos *in vitro*, em animais e em humanos avaliaram o potencial biológico e farmacológico dessas moléculas e demonstraram que elas possuem a capacidade de neutralizar o estresse oxidativo, de agir como antimicrobianos e de neutralizar o aparecimento e progressão de inúmeras doenças não transmissíveis, como doenças neurodegenerativas, cardiovasculares, metabólicas e câncer (KHOO *et al.*, 2017; GAPSKI *et al.*, 2019). Eles também são bem conhecidos porque protegem a função visual junto com a vitamina A e os carotenos (KHOO *et al.*, 2019).

Contudo, a cor da casca da maçã é um dos fatores mais importantes que determinam a aceitação no mercado da maçã, pois as mais vermelhas são também as mais desejadas. Sendo assim, pesquisadores focam em estudos de melhoramento de variedades e no desenvolvimento de uma cultivar de polpa vermelha também (CHAGNE *et al.*, 2007).

### 3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DO EPICARPO DA MAÇÃ

A extração de pigmentos de origem vegetal e suas técnicas de purificação e estabilidade, vem sendo investigada pela comunidade científica há muito tempo. O principal objetivo é aproveitar as características funcionais aplicando-as em produtos nutracêuticos, cosméticos e até mesmo em produtos alimentícios, tanto para substituir algum aditivo sintético quanto para melhorar a qualidade sensorial do produto (BAKIRTZI; TRANTAFYLLIDOU; MAKRIS, 2016; DJANDE *et al.*, 2018; KARPINSKA-TYMOSZCZYK, 2014; BENVENUTTI *et al.*, 2019).

Os diferentes métodos de extração de compostos fenólicos da maçã incluem extração convencional com solvente orgânicos (etanol, metanol e acetona) em que a eficiência do processo depende do tempo de contato com o solvente, temperatura e proporção sólido:líquido, por exemplo (WIJNGAARD; BRUNTON, 2010; ALBERTI *et al.*, 2014), como também a utilização de alguns equipamentos como micro-ondas e ultrassom (ACOSTA-ESTRADA; GUTIÉRREZ-URIBE; SERNA-SALDÍVAR, 2014; AMEER; SHAHBAZ; KWON, 2017; BARBA *et al.*, 2015; DONSI; FERRARI; PATARO, 2010).

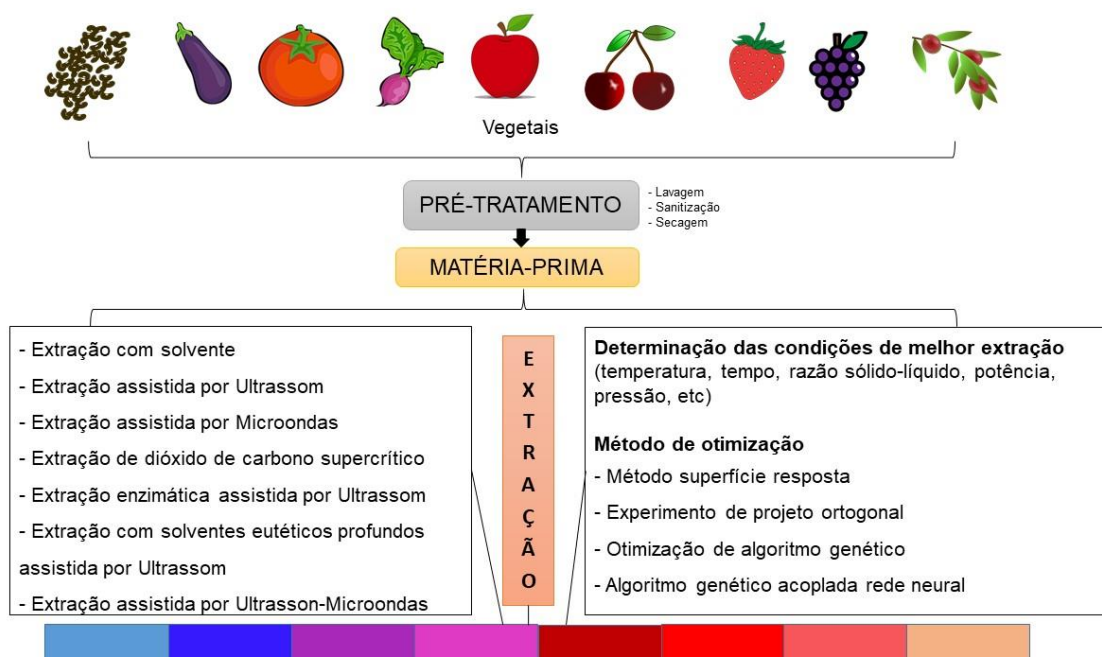


O método convencional de extração, que utiliza apenas os solventes, é um processo longo, podendo levar à degradação das antocianinas durante a extração, além de consumir grandes quantidades de solventes orgânicos (MACHADO *et al.*, 2015). Outro fator é que, os solventes convencionais usados neste processo não são seletivos e podem apresentar contaminantes, como açúcar, álcoois de açúcar, ácidos orgânicos, aminoácidos e proteínas (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2012). Entre esses componentes indesejáveis, os açúcares são conhecidos por acelerar a degradação de antocianinas (PATRAS *et al.*, 2010).

O uso de solventes convencionais mostra toxicidade, volatilidade e inflamabilidade. Portanto, podem ser prejudiciais ao meio ambiente, à saúde do operador e do consumidor (BAKIRTZI *et al.*, 2016). Os solventes mais usados para extração de antocianinas são metanol, etanol, água acidificada ou etanol acidificado (MUANGRAT, WILLIAMS, SAENGCHAROENRAT, 2016). A Figura 5 resume diferentes métodos de extração de antocianinas.

Em suma, o método de extração por solvente tem algumas vantagens, como operação conveniente, equipamento simples e fácil de implementar, enquanto possui desvantagens significativas, como baixa eficiência, processo demorado, grande consumo de solvente e alta temperatura (TAN *et al.*, 2022).

Figura 5: Métodos de extração de antocianinas.



Fonte: Adaptado de Tan *et al.* (2022).

Para resolver as limitações da extração tradicional com solvente, alguns métodos de extração avançados e eficazes foram desenvolvidos para melhorar o rendimento de antocianinas. Métodos utilizando extração assistida por ultrassom (EAU), extração assistida por micro-ondas (EAM), extração supercrítica de dióxido de carbono (ESDC), extração enzimática assistida por ultrassom (EEAU) e extração eutética profunda assistida por ultrassom (EPAU), têm sido amplamente utilizados na extração de antocianinas (TAN *et al.*, 2022).

Apesar dos métodos convencionais de extração serem frequentemente utilizados, pesquisas recentes vêm mostrando a importância de reduzir ou até mesmo substituir os solventes petroquímicos e solventes orgânicos voláteis devido às suas características, inflamáveis e tóxicas. Além disso, existe uma forte preocupação com a redução do consumo de energia, água, solventes e emissão de carbono, o que aumenta a demanda por processos ecologicamente corretos (CHEMAT *et al.*, 2017). Nesse sentido, pesquisas vêm sendo feitas no campo da extração verde para utilizar solventes ecológicos e ao mesmo tempo, ajustáveis que podem atender a demanda tanto econômica quanto tecnológica (RADOSEVIC *et al.*, 2016; RENARD, 2018).

### 3.4 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES)

Recentemente, vários estudos têm sido realizados em busca de métodos sustentáveis como um processo alternativo para a extração de compostos fenólicos e flavonóides. O termo “Extração Verde” é definido como um sistema que permite o uso de solventes naturais, reduzindo o consumo de energia, e, fornecendo um produto seguro e de qualidade, sem causar danos à natureza (CHOI *et al.*, 2011; RADOSEVIC *et al.*, 2016).

A partir disso, os solventes eutéticos profundos – DES, vem ganhando destaque como um “solvente verde” e uma alternativa para os solventes orgânicos (CVJETKO-BUBALO *et al.*, 2015). Os DES foram relatados pela primeira vez por Abbott *et al.* (2003) quando descreveu as propriedades do cloreto de colina (ChCl) e misturas de ureia. Estes solventes, geralmente são compostos por duas moléculas, sendo uma aceptora de ligação de hidrogênio (HBA) e outra doadora ligação de hidrogênio (HBD), misturados sob uma determinada temperatura (ZHAO *et al.*, 2015; AYDIN *et al.*, 2018). Vale ressaltar que o acceptor de ligação de hidrogênio mais

utilizado é o cloreto de colina devido à sua baixa toxicidade, baixo custo e característica biodegradável (ZDANOWICZ *et al.*, 2018).

Em 2003, o primeiro DES foi sintetizado a partir de uma mistura de cloreto de colina (ChCl) e ureia (ABBOTT *et al.*, 2003). Em seguida, a ureia foi substituída por ácidos carboxílicos (oxálico, málico e succínico) ou álcoois (ABBOTT *et al.*, 2004; ABBOTT *et al.*, 2011; GUTIÉRREZ *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2012).

A partir dos DES podem ser sintetizados os Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES) que não são tóxicos e não são prejudiciais ao meio ambiente, resultando em um solvente alternativo com alta facilidade de síntese e biodegradabilidade (CHOI *et al.*, 2011; BENVENUTTI, ZIELINSKI e FERREIRA, 2019). Os NADES foram descritos inicialmente por Choi *et al.* (2011) para representar misturas eutéticas de dois ou mais compostos naturais como, cloreto de colina, ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido acético, glicose, frutose, sacarose, trealose e água. No entanto, alguns autores ainda usam a denominação apenas como DES, mesmo para misturas de compostos naturais (CAO *et al.*, 2018; NAM *et al.*, 2015).

O ChCl, principal HBA utilizado, apresenta características relevantes como biodegradável e não tóxico (FRANCISCO, VAN DEN BRUINHORST E KROON, 2013; ZHAO *et al.*, 2015). Para fins comerciais, o ChCl também é facilmente sintetizado por trimetilamina, óxido de etileno e ácido clorídrico. Como essa reação química não gera resíduos, seu fator ambiental (relação massa de resíduo para produto desejado) é zero, portanto, é considerado um processo limpo e sustentável (ABBOTT *et al.*, 2011; SHELDON, 2007). O uso desses solventes, tem se destacado por causa de suas propriedades como preparação simples, volatilidade desprezível, alta solubilidade, sem efeito tóxico, viscosidade ajustável e ampla faixa de polaridade para diferentes compostos (BUBALO *et al.*, 2018).

Os DES ou NADES são sintetizados a partir da mistura de dois ou mais componentes e agitados em temperatura específica até a formação total de um líquido homogêneo. Em seguida, é resfriado à temperatura ambiente, sem a necessidade de purificação. Em geral, a síntese do DES pode levar de 30 min a 6 h (DAI *et al.*, 2013; HAYYAN *et al.*, 2014).

Benvenuti *et al.* (2020) analisou algumas formulações de NADES para extração de antocianina e pectina do subproduto da fruta *Myrciaria cauliflora*, e após as análises observou que a combinação de Cloreto de colina com Propilenoglicol foi o NADES mais promissor para extração de antocianinas. Türker e Dogan (2021) ao

analisar o uso de solventes eutéticos na extração de antocianinas de cenouras pretas, observaram que cloreto de colina e ácido cítrico formam um solvente com alta capacidade de extração. Além disso, quando o DES foi associado com o ultrassom, obteve-se a maior quantidade de antocianinas.

Chanioti e Tzia (2018) compararam os diferentes métodos de extração HAE, MAE, UAE e HHPAE para a recuperação de compostos fenólicos de bagaço de azeitona usando quatro NADES diferentes. O ChCl: ácido cítrico e o ChCl: ácido láctico foram os solventes mais promissores para a recuperação de fenólicos, principalmente em comparação com água e etanol (70%) como solventes.

Diante do exposto anteriormente, este trabalho tem importância significativa, pois, não foram encontrados na literatura, artigos que avaliaram o emprego de DES ou NADES na extração de antocianinas do epicarpo da maçã.

### 3.5 IRRADIAÇÃO EM ALIMENTOS

A radiação em alimentos como método de conservação, é estudada e regulamentada pela FDA (*Food and Drug Administration*) desde 1963. A técnica foi liberada pela Organização Mundial da Saúde - OMS para todos os tipos de alimentos a partir de 1997 (FDA, 2019; WHO, 2019)

No Brasil, os primeiros estudos sobre a irradiação de alimentos foram realizados pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) (CENA/USP, 2019) na década de 50. A legislação brasileira segue as recomendações internacionais sugeridas pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) (FAO, 2019), *International Atomic Energy Agency* (IAEA) e *Codex Alimentarius* (ANVISA, 2016).

O processo de irradiação envolve a exposição do material à radiação ionizante, que, no caso de irradiação por raios gama, comumente utiliza-se o  $^{60}\text{Co}$  como fonte de energia. O processo é feito em instalações chamadas irradiadores, com uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  instalada em um “bunker”, ou seja, em uma câmara de irradiação cujas paredes são blindagens em concreto e possuem aproximadamente dois metros de espessura (o que assegura que a radiação ionizante não escape para fora da sala) (LIMA FILHO *et al.*, 2012; MODANEZ, 2012; SILVA, 2011; GHOBRI, 2008).

Com relação às doses geralmente aplicadas em alimentos, podem ser classificadas em três níveis de irradiação conforme a necessidade (LIMA FILHO *et al.*, 2012):

- Doses baixas, de até 1,0 kGy, também chamado de radurização. São doses ionizantes que reduzem sensivelmente a carga microbiana sem que haja alteração do produto;
- Doses médias ou intermediárias, de 1,0 kGy a 10,0 kGy, também chamado de radicação ou radiopasteurização;
- Doses elevadas, acima de 10,0 kGy, também chamado de radapertização ou esterilização comercial. São doses de radiação suficientes para eliminar todos os microrganismos vivos de forma que não possam ser detectados por nenhum método microbiológico.

As doses aplicadas variam de acordo com o objetivo desejado em cada tipo de alimento e são medidas em Gray (Gy) ou QuiloGrays (kGy). Um Gray equivale a um Joule de energia por quilograma de alimento irradiado (FERREIRA *et al.*, 2020).

Vários artigos foram publicados sobre o impacto positivo da radiação na preservação de produtos vegetais com potencial antioxidante (ALIGHOURCHI; BARZEGAR; ABBASI, 2008; KHAN *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2014; SONG *et al.*, 2006).

A radiação gama provou ser um método eficaz e seguro para esterilização de certos produtos. Uma grande variedade de produtos alimentares perecíveis (carne e frutas) são submetidos à radiação gama para conservação, controlando microrganismo patógenos de origem alimentar e reduzir a carga microbiana e a infestação de insetos, estendendo assim, a vida útil (OLIVEIRA *et al.*, 2007; KASERA *et al.*, 2012).

Baixas doses de radiação gama não apresentaram qualquer perigo toxicológico, tampouco, problemas nutricionais ou microbiológicos, sendo assim seguros para consumo humano (TSIOTSIS *et al.*, 2002).

O Comitê Conjunto de Especialistas FAO / IAEA / OMS afirmou "que a radiação gama em qualquer produto alimentar até uma dosagem média geral de 10 kGy não apresenta perigo toxicológico" (FAO / IAEA / WHO, 1980).

A irradiação gama torna-se uma tecnologia importante na indústria de alimentos, incluindo a preservação de uma variedade de frutas e vegetais (CAST, 1996). Ito *et al.* (2017) analisaram as características físico-química e termogravimétrica e também as propriedades microestruturais e microbiológicas da farinha do bagaço da maçã expostos a radiação gama, e, observaram que os níveis de cálcio foram maiores nas amostras irradiadas. As amostras irradiadas

permaneceram estáveis durante o armazenamento em relação ao conteúdo de proteínas, lipídios, fibra alimentar total, açúcares redutores totais, potássio, zinco, ferro e manganês. A presença de bolores foi presenciada aos nove meses de armazenamento, apenas na dose de 1,0 kGy de radiação gama, no entanto, os níveis ficaram abaixo da tolerância indicativa e para 2,0 kGy de radiação não houve contaminação de bolores e leveduras.

Ayed, Yu e Lacroix (1999) avaliaram o efeito da radiação gama, nas doses 0, 1, 3, 6 e 9 kGy, em bagaço de uva durante o armazenamento, e os resultados mostraram que, após a irradiação e 17 dias de armazenamento a 4°C, o conteúdo de antocianina aumentou em todas as doses, especialmente a 6,0 kGy.

Dixit *et al.* (2010) analisaram a influência da radiação gama nas doses de 0,5; 2,0 e 5,0 kGy em sementes de soja do genótipo Kalitur, Hara soya e NRC37 que apresentavam tegumento preto, amarelo e verde respectivamente. O teor de compostos fenólicos totais e de isoflavonas aumentaram com a aplicação da radiação em todas as variedades, e, o teor de antocianinas e a atividade antioxidante foi maior na variedade Kalitur (preta).

Ito *et al.* (2019) avaliaram o efeito da radiação gama nas doses de 1, 2 e 3 kGy, na estabilidade dos compostos fenólicos da farinha de arroz negro armazenados durante 120 dias em temperaturas variadas. O estudo mostrou que a dose de 3,0 kGy foi a de maior rendimento no conteúdo total de antocianinas e especificamente para cianidina-3-glicosídeo e que a melhor temperatura de armazenamento seria a de 4°C.

Portanto, este estudo pretende analisar as antocianinas de extratos do epicarpo de maçãs. A otimização da extração com solventes NADES e com a aplicação de radiação gama visa obter um extrato sustentável ao meio ambiente e ao mesmo tempo com aplicabilidade em produtos alimentícios na substituição de corantes sintéticos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

As maçãs da variedade *Fuji Suprema* foram adquiridas do comércio local de Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Os reagentes de Folin-Ciocalteu, Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico), DPPH (2,2- difenil-2-picrilhidrazil), metanol, padrão de cianidina-3-glicosídeo, cloreto de colina (ChCl), ácido fórmico, acetonitrila, ácido clorídrico, propilenoglicol, glicerol e ácido gálico foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Cloreto de potássio (KCl), acetato de sódio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>), ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico foram adquiridos da LabMaster Ltda (PR, Brasil), e água ultra-pura foi utilizada para análise de CLAE.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Obtenção do Epicarpo

As maçãs foram lavadas em água para retirada de sujidades seguidas de higienização em solução de hipoclorito de sódio 200 mg/L por 10 minutos (GOMES *et al.*, 2014). O epicarpo (casca) foi retirado através de um descascador doméstico, e em seguida a polpa que permaneceu na casca foi raspada com auxílio de uma espátula. A aparência do epicarpo da maçã pode ser observada na Figura 6.

Em seguida o epicarpo foi congelado (- 80°C, ultrafreezer) e liofilizadas (TERRONI, LS3000, SP, Brasil). Parte desta amostra foi utilizada na extração e parte foi irradiada (GAmmacell 220 Excell – MDS Nordion), para ser extraída na sequência.

Figura 6: Epicarpo (casca) fresco de maçã *Fuji*.



Fonte: A autora (2022).

#### 4.2.2 Preparação dos Solventes Eutético Profundo - DES

Os solventes eutéticos foram preparados de acordo com o método de aquecimento utilizado por Dai *et al.* (2013) com adaptações. Cada DES foi misturado e aquecido em banho-maria à 80°C até a formação de um líquido homogêneo (Figura 6). Através de uma triagem preliminar, foram avaliados quanto a capacidade de extrair antocianinas os seguintes DES:

- DES 1: cloreto de colina e propilenoglicol (proporção 1mol : 2mol) (BENVENUTTI *et al.*, 2020).
- DES 2: cloreto de colina e ácido tartárico (proporção 1mol : 1mol)
- DES 3: cloreto de colina e ácido cítrico (proporção 1mol : 1mol)
- DES 4: cloreto de colina e ácido málico (proporção 1mol : 1mol)
- DES 5: cloreto de colina e glicerol (proporção 1mol : 1mol) (TÜRKER e DOGAN, 2021).

Dentre os solventes citados acima, os três melhores extratores de Antocianinas Monoméricas Totais (AMT) foram irradiados com radiação gama, nas doses de 0,5 e 1,0 kGy, sendo que o controle não foi irradiado (Tabela 2), seguido da análise de cinética.





#### 4.2.4 Irradiação dos Extratos

A radiação gama foi aplicada no epicarpo de maçã e nos extratos avaliados como melhores na análise de AMT (Tabela 2). Portanto, as amostras foram irradiadas em duas doses 0,5 e 1,0 kGy com taxa de dose de 0,091 kGy/hora, através de um irradiador (GAmmacell 220 Excell – MDS Nordion, cidade, país) com fonte de Cobalto 60. O controle consistiu na amostra sem ser irradiada. O experimento foi conduzido no Laboratório de Melhoramento de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), na Universidade de São Paulo (USP) Campus Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) em Piracicaba (SP) (ITO, 2015).

Tabela 2: Denominação das amostras irradiadas.

	<b>Composição</b>	<b>Amostra Irradiada</b>	<b>Dose</b>	<b>Denominação</b>
1	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Extrato	0,0	DES 1 (0,0 kGy)
2	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Extrato	0,5	DES 1 (0,5 kGy)
3	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Extrato	1,0	DES 1 (1,0 kGy)
4	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Extrato	0,0	DES 2 (0,0 kGy)
5	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Extrato	0,5	DES 2 (0,5 kGy)
6	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Extrato	1,0	DES 2 (1,0 kGy)
7	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Extrato	0,0	EtOH (0,0 kGy)
8	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Extrato	0,5	EtOH (0,5 kGy)
9	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Extrato	1,0	EtOH (1,0 kGy)
10	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Casca	0,0	C-DES 1 (0,0 kGy)
11	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Casca	0,5	C-DES 1 (0,5 kGy)
12	ChCl/Propilenoglicol (1:2) (m:m)	Casca	1,0	C-DES 1 (1,0 kGy)
13	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Casca	0,0	C-DES 2 (0,0 kGy)
14	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Casca	0,5	C-DES 2 (0,5 kGy)
15	ChCl/Ácido Tartárico (1:1) (m/m)	Casca	1,0	C-DES 2 (1,0 kGy)
16	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Casca	0,0	C-EtOH (0,0 kGy)
17	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Casca	0,5	C-EtOH (0,5 kGy)
18	Etanol/Água/HCl (70:29:1) (v/v/v)	Casca	1,0	C-EtOH (1,0 kGy)

#### 4.2.5 Caracterização dos Extratos

##### 4.2.5.1 Antocianinas monoméricas totais (AMT)

A determinação das antocianinas totais e monoméricas foi efetuada pelo método de pH diferencial, conforme descrito por Giusti e Wrolstad (2001). Utilizou-se

soluções tampão de cloreto de potássio pH 1,0 (0,025 M) e de acetato de sódio pH 4,5 (0,4M). As análises foram realizadas em microplacas (fundo chato, com capacidade de 300 µL, Kasvi) adicionando 290 µL dos tampões e 10 µL da amostra. Após 30 minutos a leitura da absorbância foi feita em Leitor de microplaca (modelo Epoch microplate spectrophotometer, Synergy-BIOTEK, Winooski, VT, USA), no comprimento de onda de 520 e 700 nm. A equação a seguir representa o cálculo das antocianinas monoméricas totais, expresso em mg de cianidina-3-O-glicosídeo por g de amostra seca.

$$AMT = (Abs * PM * FD * 10^3) / \epsilon * 1 \quad (1)$$

Onde: Abs = (Abs 520 nm – Abs 700 nm) pH 1,0 - (Abs 520 nm – Abs 700 nm) pH 4,5; PM = peso molecular: 449,2 g.mol<sup>-1</sup> para cianidina-3-O-glicosídeo; FD = fator de diluição;  $\epsilon$  = coeficiente de extinção molar: 26900 para cianidina-3-O-glicosídeo; 10<sup>3</sup> = fator de conversão de g para mg.

#### 4.2.5.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método de DPPH

A atividade antioxidante foi determinada pelo método de DPPH usando a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com pequenas adaptações, usando DPPH como um radical livre. Misturou-se 50µL da amostra com 1,9mL de solução metanólica de DPPH em tubos, sendo estes tampados e agitados em vórtex (Vortex Mixer KMC – 13000V, Vision Científic, Yuseong-Gu, Daejeon-Si, Coréia). Após 30 min no escuro, a absorbância foi determinada a 517 nm por espectrofotometria (modelo Epoch microplate spectrophotometer, Synergy-BIOTEK, Winooski, VT, USA).

Para cada amostra de extrato foi calculada a atividade antioxidante pelo percentual de redução e os resultados foram expressos em µmol equivalente de trolox (ET) por g de material seco (µmol ET/g massa seca), como pode ser observado na Equação 2.

$$(\% \text{ inibição}) = [1 - (\text{abs amostra } 517\text{nm} / \text{abs branco } 517\text{nm})] * 100 \quad (2)$$

#### 4.2.5.3 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT)

Para a determinação dos Compostos Fenólicos Totais, utilizou-se a análise colorimétrica, onde foram adicionados 500µL do reagente Folin-Ciocalteu; 8,4mL de água destilada e 100µL da amostra, em um tubo de ensaio. Aguardou-se a reação por 3 minutos e em seguida, foram adicionados 1mL de carbonato de sódio (20%) em cada tubo. Cada tubo foi agitado em aparelho vórtex (Vortex Mixer KMC – 13000V, Vision Científic, Yuseong-Gu, Daejeon-Si, Coréia) e após uma hora de reação no escuro, foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro (modelo Epoch microplate spectrophotometer, Synergy-BIOTEK, Winooski, VT, USA) no comprimento de onda de 720nm. As leituras das amostras foram comparadas com uma curva de calibração feita com ácido gálico, e, os resultados, expressos como miligramas de equivalentes de ácido gálico grama de base seca (mg GAE/g) (SINGLETON; ROSSI, 1965).

#### 4.2.6 Estabilidade dos Extratos

Para realização da estabilidade, os extratos liofilizados foram ressuspensos e os extratos elaborados com o epicarpo irradiado, o volume foi completado com água destilada, ambos para 100mL.

##### 4.2.6.1 Estabilidade frente a temperatura

A partir dos extratos com maior teor de AMT, avaliou-se o efeito das temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C quanto à estabilidade. Os extratos foram colocados em frascos de vidro com tampas de rosca e imersos em banho-maria pré-aquecido nas respectivas temperaturas. Uma alíquota das amostras foi retirada aos 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min e rapidamente resfriados para análise de AMT (4.2.5.1). As análises, realizadas em triplicata, seguiram a metodologia de Mercali *et al.* (2013) e Peron, Fraga e Antelo (2017).

Os dados da mudança no conteúdo de antocianina ao longo do tempo em diferentes temperaturas foram ajustados a um modelo de cinética de degradação. A constante da taxa de degradação das antocianinas (K) para cada temperatura, foi definida por uma regressão dos dados experimentais da concentração inicial com o aumento do tempo, conforme descrito pela equação 3.

$$CA = CA_0 \cdot e^{-\kappa \cdot t} \quad (3)$$

Onde,  $CA$  é a concentração de antocianinas em um determinado tempo, em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $CA_0$  é a concentração inicial de antocianinas em  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $t$  é o tempo em  $\text{s}$  e  $\kappa$  é a constante cinética de degradação em  $\text{s}^{-1}$ .

A partir dos dados da constante cinética de degradação foi encontrado o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ). As equações usadas para o cálculo destes parâmetros são representadas a seguir.

$$T_{1/2} = \ln(0,5) / \kappa \quad (4)$$

Onde,  $T_{1/2}$  é o tempo de meia-vida.

A energia de ativação ( $E_a$ ) foi determinada a partir da equação de Arrhenius, representada pela equação 5:

$$\ln k = \ln A - E_a / R \cdot T \quad (5)$$

Onde,  $A$  é o fator de frequência em  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  é a energia de ativação da reação de degradação em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura em  $\text{K}$  e  $R$  é a constante universal dos gases em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

A variação da entalpia foi definida pela equação 6:

$$\Delta H = E_a - R \cdot T \quad (6)$$

Onde,  $\Delta H$  é a variação da entalpia em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_a$  é a energia de ativação da reação de degradação em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  é a constante dos gases ideais em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  e  $T$  é a temperatura em  $\text{K}$ .

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), pode ser determinada como expresso na equação 7:

$$E\Delta G = -R. T \ln ( \kappa.h/\kappa B.T ) \quad (7)$$

Onde,  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs em  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $R$  é a constante universal dos gases ideais em  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $T$  é a temperatura em  $\text{K}$ ;  $k$  é a constante de degradação térmica em  $\text{s}^{-1}$ ;  $h$  é constante de Planck com valor igual a  $6,6262 \times 10^{-34} \text{J.s}$ ;  $k_B$  é constante de Boltzmann, com valor igual a  $1,3806 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ .

A variação da entropia ( $\Delta S$ ) é definida pela equação 8:

$$\Delta S = \Delta H - \Delta G/T \quad (8)$$

Onde,  $\Delta S$  é a variação da entropia em  $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

#### 4.2.6.2 Estabilidade frente à luz

O efeito da luz foi determinado em temperatura ambiente ( $24 \pm 2^\circ\text{C}$ ) seguindo os métodos descrito por Dai *et al.* (2014) e Pedro, Granato e Rosso (2016). Tubos de ensaio contendo os extratos foram expostos à luz direta de uma lâmpada fluorescente branca (20 W) em uma caixa de madeira fechada (45 x 45 cm) por 96 horas. O teor de AMT foi determinada pelo método diferencial de pH (seção 4.2.5.1), nos tempos de 0, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas. A taxa constante para degradação de antocianinas ( $k$ ) e seu tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) foram calculadas conforme descrito pelas Equações 3 e 4.

#### 4.2.7 Determinação de Antocianinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE

A determinação de antocianina por CLAE, foi realizada no tempo zero e tempo final de cada temperatura ( $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ ), e, no tempo zero, 24 horas, 72 horas e tempo final da análise de luz. Primeiramente, os extratos foram filtrados usando uma membrana de nylon  $0,22 \mu\text{m}$  e, em seguida,  $10 \mu\text{L}$  de amostra foram injetados no sistema de CLAE. A análise foi realizada em um módulo de separação da Alliance 2695 (Waters, Milford, MA, EUA) acoplado a um detector de fotodiodo (modelo PDA 2998, Waters, Milford, MA, EUA), uma bomba quaternária e um auto

injetor foi utilizado. A separação foi então realizada usando uma coluna XTerra® MS C18 com dimensões de 4,6 × 250 mm, 5 µm (Waters, Milford, MA, EUA) mantida a 20°C com fluxo de 1,0 mL/min. A fase móvel consistiu em A (0,1% de ácido fórmico) e B (acetonitrila). O seguinte gradiente foi aplicado: 3-22% de B (0-5 min), 22-35% de B (5-15 min), seguido de lavagem e recondicionamento da coluna. As antocianinas foram identificadas e quantificadas em 515 nm com um detector DAD comparando o tempo de retenção com o padrão de cianidina-3-glicosídeo na faixa de concentração de 0,01 a 0,25 mg/L ( $y = 25482x - 20152$ ;  $R^2 = 0.999$ ) (ITO *et al.*, 2019).

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram apresentados como média e desvio padrão. As diferenças entre as amostras foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA, fator único), seguido de teste de médias de Fisher LSD. O modelo dos parâmetros ajustados nas equações foi determinado por regressão de quadrados não lineares usando o algoritmo de Gauss-Newton.

Todas as análises foram realizadas utilizando o software STATISTICA v.13.2 (Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS E ESCOLHA DE DES

A fim de selecionar o melhor solvente extrator, cinco soluções de DES foram testadas e comparadas com a extração convencional com etanol e metanol acidificados (Tabela 3). Dentre os solventes testados, o DES 2 (ChCl:Ác. Tartárico) foi o melhor extrator para todos os parâmetros analisados. O DES 1 (ChCl:Propilenoglicol) foi o segundo melhor extrator de antocianinas e apresentou maior atividade antioxidante por DPPH. O extrato utilizando etanol foi o terceiro que mais extraiu antocianinas e o segundo com maior teor de fenóis.

Tabela 3: Concentração de Antocianinas Monoméricas Totais (AMT), Compostos Fenólicos Totais (CFT) e atividade antioxidante pelo método de DPPH em diferentes experimentos de extração.

	AMT		CFT		DPPH	
ETANOL	20,55 <sup>c</sup>	±1,21	6130,32 <sup>b</sup>	±154,25	4018,53 <sup>e</sup>	±55,03
METANOL	12,53 <sup>f</sup>	±0,61	4453,95 <sup>g</sup>	±21,06	2748,94 <sup>g</sup>	±367,94
DES 1	20,82 <sup>b</sup>	±0,41	4912,06 <sup>f</sup>	±151,71	5029,76 <sup>b</sup>	±264,31
DES 2	22,22 <sup>a</sup>	±1,32	6645,58 <sup>a</sup>	±111,76	5461,55 <sup>a</sup>	±223,98
DES 3	15,56 <sup>d</sup>	±1,22	5583,83 <sup>d</sup>	±190,81	4889,16 <sup>c</sup>	±65,23
DES 4	11,32 <sup>g</sup>	±1,63	5988,39 <sup>c</sup>	±80,44	3870,56 <sup>f</sup>	±123,56
DES 5	12,79 <sup>e</sup>	±2,43	5442,72 <sup>e</sup>	±129,30	4088,98 <sup>d</sup>	±279,32

Nota: abc – letras diferentes entre as colunas indica diferença significativa entre os experimentos ( $p < 0,05$ ). DES 1 (ChCl e Propilenoglicol); DES 2 (ChCl e Ácido tartárico); DES 3 (ChCl e Ác. Cítrico); DES 4 (ChCl e Ác. Málico); DES 5 (ChCl e Glicerol). Os resultados estão expressos em mg/g de base úmida.

O teor de antocianinas na amostra extraída com DES 2 pode ser atribuído ao pH do meio de extração. Uma vez que o ácido tartárico diminui o pH do meio de extração e aumenta sua acidez, é provável que obtenha altos teores de antocianinas. A forma química e a estabilidade das antocianinas que são compostos altamente polares dependem do pH e mais solúveis em água do que os solventes apolares. As antocianinas são comumente encontradas na forma de cátions *flavilium* que permanecem estáveis em pH menor que dois e sua estrutura muda sendo degradadas em valores superiores a sete (PANIC *et al.*, 2019).

As estruturas das ligações químicas das antocianinas são quebradas quando o pH aumenta e a cor muda de vermelho para azul (ROMERO e BAKKER, 1999). Para valores de pH superiores a sete, as antocianinas podem ser degradadas mais



facilmente (COOPER-DRIVER, 2001). A esse respeito, Ryu *et al.* (2018) sugeriram que o teor total de antocianinas poderia ser maior com o aumento da acidez do meio de extração. Além disso, Cabrita *et al.* (2000) enfatizaram que a absorção molar de antocianinas aumentou proporcionalmente com o aumento do valor de pH.

Como mencionado anteriormente sobre o pH, o etanol acidificado também resultou em bom rendimento de antocianinas, uma vez que este parâmetro é um dos principais fatores relacionados à solubilidade e estabilidade desta molécula (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

Türker e Doğan (2021) avaliaram a extração de antocianinas da cenoura preta com cinco tipos de DES, utilizando o ultrassom. Neste estudo, o DES composto por ChCl e Ácido cítrico foi o que apresentou maior rendimento de antocianinas. No entanto, os DES compostos por ChCl e ácido tartárico e ChCl e glicerol também se destacaram, e não obtiveram diferença significativa com o DES com ácido cítrico. Benvenuti *et al.* (2020) avaliaram a capacidade de extração de antocianinas da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) usando seis tipos de DES, sendo a solução contendo ChCl e propilenoglicol a mais promissora na extração.

Sang *et al.* (2018) também estudaram a capacidade de diferentes DES na extração de antocianinas do *Goji Berry* preto (*Lycium ruthenicum*). O DES obtido pela adição de ChCl e propilenoglicol na proporção de 1:2 foi selecionado como ideal para a extração. Os estudos mencionados anteriormente, estão de acordo com os resultados encontrados neste trabalho, onde o DES composto por ChCl e propilenoglicol é eficaz na extração de antocianinas.

De acordo com Panić *et al.* (2019), a viscosidade do NADES é outro parâmetro que exerce grande influência no rendimento da extração de antocianinas. Portanto, a menor viscosidade aparente do ChCl:Pro favoreceu a extração deste composto alvo.

Vieira *et al.* (2009) analisaram a extração (com acetona 80%) de compostos do epicarpo de seis cultivares de maçã produzidas no sul do Brasil, sendo elas: Imperatriz, Daiane, *Fred Hough*, *Fuji Suprema*, *Galaxy* e *Baronesa*. Quanto ao conteúdo de AMT, os resultados variaram de 4,79 mg/g de cianidina-3-galactosídeo de massa fresca (*Fred Hough*) a 41,96 mg/g de cianidina-3-galactosídeo de massa fresca (*Galaxy*). Os autores também observaram que, quanto maior a intensidade de cor da casca, maior a atividade antioxidante e o teor de fenólicos totais e AMT.

Lin *et al.*, (2018) analisou o epicarpo, polpa, bagaço e a fruta inteira das variedades *Fuji*, *Granny Smith* e *High-acid apple* (*Malus sieversii* f. *niedzwetzkyana*

(Dieck) Langenf). A variedade *Fuji* apresentou na casca, teor de AMT de 23,41 mg de cianidina- 3-glicosídeo por kg de Peso Fresco, CFT de 2363 mg de AGE por kg de Peso Fresco e atividade antioxidante pelo método de DPPH de 19850  $\mu\text{mol ET}$  por kg de Peso Fresco. É importante ressaltar que, além das condições de extração, as condições ambientais em que as maçãs foram expostas afetam a síntese e acúmulo das antocianinas no cultivo. Pois, condições climáticas frias estimulam a biossíntese de antocianinas e uma leve seca pode promover a coloração dos frutos (AN *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2021).

Dentre os DES estudados, os selecionados foram o DES 1 e o DES 2 que tiveram o melhor rendimento na extração de antocianinas e também, mostraram-se eficientes na extração de CFT e atividade antioxidante. Como solvente convencional de extração, o extrato etanólico foi o que obteve maior teor de antocianinas, e geralmente é um dos solventes convencionais mais utilizados e por isso, continuou-se o estudo utilizando este solvente como controle. Além disso, o etanol acidificado geralmente resulta em bom rendimento de antocianinas, uma vez que o pH é um dos principais fatores relacionados à solubilidade e estabilidade desta molécula (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

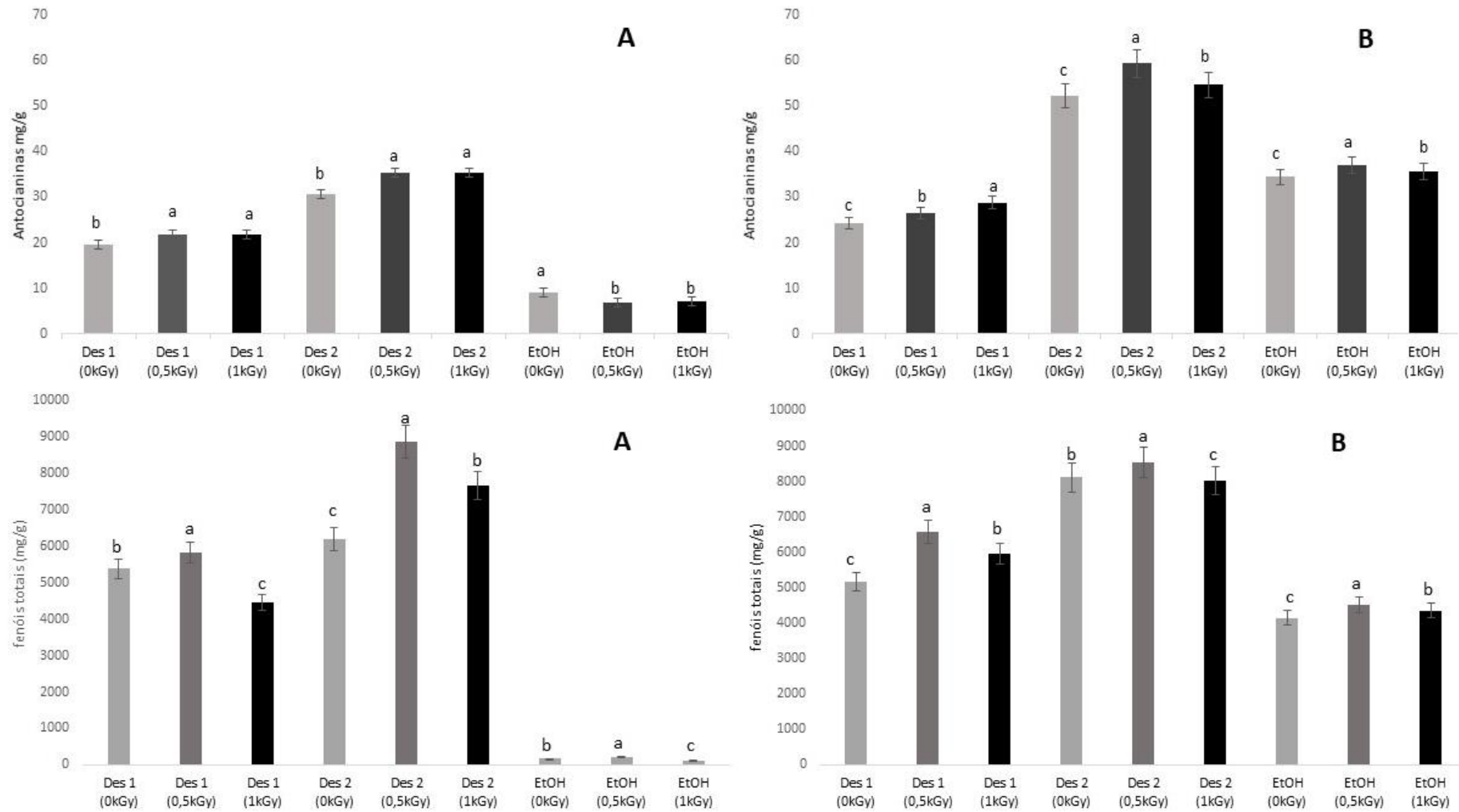
A segunda etapa deste estudo consistiu na avaliação do efeito da radiação gama (doses de 0,5 e 1,0 kGy) aplicada nos extratos escolhidos e também no epicarpo de maçã previamente liofilizada.

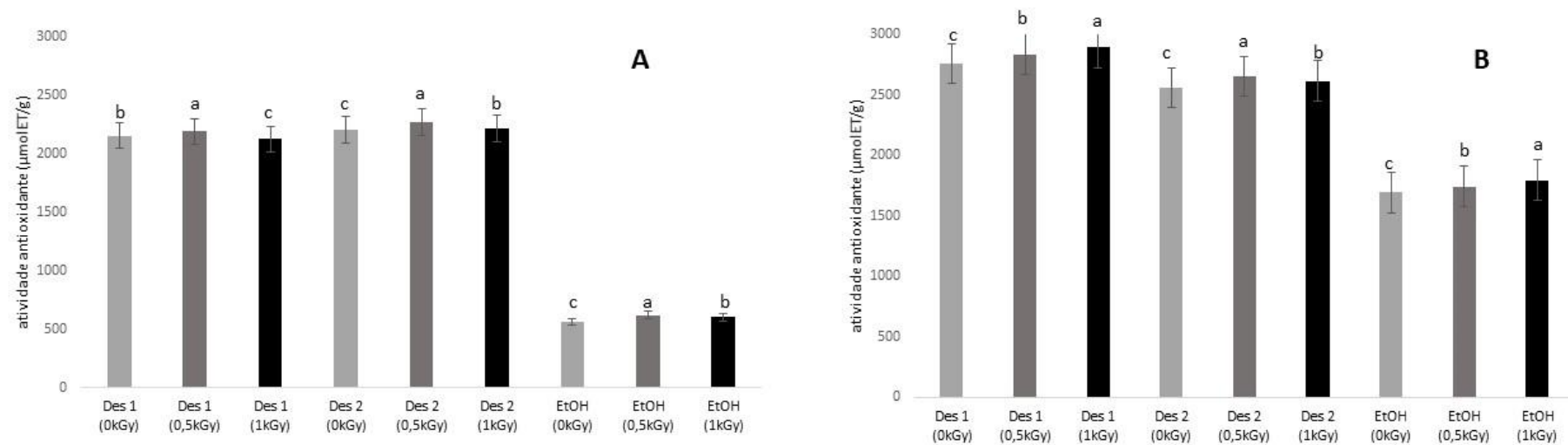
## 5.2 EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NOS EXTRATOS

A radiação gama foi aplicada em duas doses (0,5 e 1kGy), sendo o controle sem aplicação, no epicarpo da maçã para posterior extração e nos extratos utilizando etanol, e agora denominados, DES1: ChCl e propilenoglicol e DES2: ChCl e ácido tartárico.

Na Figura 8 pode ser observado o teor de AMT, CFT e atividade antioxidante pelo método de DPPH nos extratos liofilizados (Figura 8 A), e, nos extratos com o epicarpo irradiado (Figura 8 B). As doses de radiação de 0,5 e 1,0 kGy foram capazes de aumentar significativamente o teor de antocianinas em relação ao extrato não-irradiado em todas as amostras, exceto nos extratos etanólicos liofilizados.

Figura 8: Efeito das doses de radiação gama (0,5 e 1kGy) no teor de antocianinas monoméricas totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelo método de DPPH nos extratos.





Nota: Gráficos A referem-se aos extratos irradiados, e, gráficos B referem-se aos extratos com epicarpo irradiado, onde: Des 1 (0kGy) composto por ChCl e propilenoglicol irradiado sem radiação; DES 1 (0,5kGy) composto por ChCl e propilenoglicol irradiado na dose de 0,5kGy; Des 1 (1kGy) composto por ChCl e propilenoglicol irradiado na dose de 1kGy; Des 2 (0kGy) composto por ChCl e ácido tartárico sem radiação; Des 2 (0,5kGy) composto por ChCl e ácido tartárico irradiado na dose de 0,5kGy; Des 2 (1kGy) composto por ChCl e ácido tartárico irradiado na dose de 1kGy.

Os extratos etanólicos que foram liofilizados apresentaram coloração preta (Figura 9), tendo um aspecto de conteúdo degradado, sendo que todas as amostras (0,0; 0,5 e 1,0kGy) apresentaram-se desta maneira. Apesar do ocorrido, estes extratos foram analisados igualmente, e os resultados foram apresentados no trabalho.

Figura 9: Amostras dos extratos etanólicos



Fonte: A autora (2022).

Tezotto-Uliana *et al.* (2013) avaliaram o efeito da radiação gama (doses 0,5; 1,0 e 2,0 kGy) em framboesas (*Rubus idaeus* L.). A aplicação de radiação na dose de 0,5 kGy aumentou significativamente o teor de AMT em relação as amostras não-irradiadas (controle 32,75 mg/g de fruta - dose 0,5 kGy=43,86 mg/g de fruta), enquanto as doses 1,0 e 2,0 kGy não teve alteração. Em estudo similar, Ito *et al.* (2019) analisou o efeito da radiação gama nas doses de 1,0; 2,0 e 3,0 kGy na farinha de arroz negro. Para o teor de AMT, observou-se que as amostras com a dose de 3,0 kGy apresentaram valores superiores em relação ao controle. Já as doses de 1,0 e 2,0 kGy não diferiram estatisticamente do controle.

Os extratos liofilizados/irradiados elaborados com DES demonstraram valores de CFT maiores na dose de 0,5 kGy de radiação, em relação ao controle. Todos os extratos realizados com o epicarpo irradiado na dose de 0,5 kGy foram superiores ao conteúdo fenólico total em relação ao extrato não-irradiado. Estudos anteriores,

realizados em diversas matérias-primas como, mel monofloral da Malásia (SAXENA, GAUTAM e SHARMA, 2010), pêssegos (HUSSAIN *et al.*, 2010), folhas de chá (LEE *et al.*, 2006), casca de amêndoa (HARRISON e WERE, 2007), canela (TAHERI *et al.*, 2014) e cravo (SUHAJ e HORVATHOVA, 2007) demonstraram aumentos significativos nos CFT, após tratamentos de doses variadas com radiação gama.

Recentemente, pesquisa feita por Singh *et al.* (2022) mostrou que o tratamento com radiação gama aumentou o teor de compostos fenólicos totais em todas as amostras de arroz (branco e preto) analisadas. Krishnan *et al.* (2018) analisando as doses de 0,25; 0,5 e 1,0 kGy em extratos de soja preta, observou uma diminuição significativa no teor de CFT na dose de 1,0 kGy em ambas as variedades. Os autores concluíram que a radiação de 1,0 kGy é alta o suficiente para induzir degradação ou desestabilização de fenólicos, resultando em perda de atividade. Toledo *et al.* (2007) também relatou uma diminuição nos compostos fenólicos em grãos de soja, nas doses de 2,0 e 4,0 kGy.

Quanto à atividade antioxidante por DPPH, pode-se observar que a dose de radiação de 0,5kGy foi a mais promissora, nos extratos liofilizados/irradiados (Figura 8). Já nos extratos realizados com o epicarpo irradiado, ambas as doses de radiação foram capazes de aumentar a capacidade antioxidante dos extratos em relação ao não-irradiado.

Hussain *et al.* (2010) avaliou o efeito da radiação gama em pêssegos (*Prunus persica* Bausch, Cv. Elberta) através da atividade antioxidante pelo método de DPPH e FRAP, AMT por pH diferencial e CFT. A atividade antioxidante revelou aumento significativo, principalmente nas doses de 1,6–2,0 kGy. As AMTs foram maiores quando submetidas à radiação nas doses de 1,8 a 2,0 kGy. Já os CFTs foram superiores em todas as doses aplicadas (1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 kGy). Este estudo, sugere ainda que, o aumento do conteúdo de antocianinas em materiais vegetais está associado a atividade da enzima fenilalanina amônia-liase (PAL). Esta enzima catalisa a desaminação da L-fenilalanina para produzir amônia e ácido transcinâmico, a partir dos quais são produzidos compostos fenólicos (CHALKER-SCOTT e FUCHIGAMI, 1989).

A irradiação exerce seus efeitos induzindo estresse oxidativo nas células. A radiólise da água resulta na produção de radicais livres, como radicais hidroxila, radicais hidroperóxido e elétrons hidratados. Esses radicais podem quebrar as ligações glicosídicas de trímeros de procianidinas, tetrâmeros e hexâmeros de

polifenóis, levando à formação de monômeros de procianidinas ou fenóis solúveis, que aumentam o conteúdo fenólico total (LEE *et al.*, 2006). Jamshidi, Barzegar e Sahari (2014) relataram que os fenóis solúveis também resultam da quebra de ligações covalentes de componentes polifenólicos que, por sua vez, aumentam o conteúdo fenólico total quando submetidos à irradiação.

Portanto, a irradiação gama pode ter vários efeitos nas amostras testadas. Essas variações relatadas podem estar relacionadas a diferenças no tipo e espécie de planta, componentes químicos, condições geográficas, ambientais e de armazenamento, tipo e conteúdo fenólico, dose de irradiação gama (ARBIDAR *et al.*, 2022).

Como citado anteriormente, é importante ressaltar que os extratos utilizando DES podem ter influenciado diretamente no conteúdo de antocianinas, visto que existe uma interação entre as moléculas entre os componentes dos DES e a matéria-prima.

### 5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NOS EXTRATOS IRRADIADOS

Em todas as amostras analisadas, observa-se uma queda no teor de AMT já nos primeiros 30 min nas quatro temperaturas (Tabelas 4, 5, 6 e 7). Além disso, o processo de degradação das antocianinas foi intensificado com o aumento da temperatura. Estes dados também podem ser visualizados na Tabela 8, referente a concentração de cianidia-3-galactosideo por CLAE.

Patras *et al.* (2009) demonstraram que as antocianinas (cianidina-3-glucosideo e pelargonidina-3-glucosideo) em purê de amora e purê de morango foram significativamente afetadas pelo tratamento térmico em processamento com temperaturas de 70°C durante 2 minutos. Takikawa (2014) avaliando a degradação térmica de antocianinas de frutas vermelhas, observou que, em temperaturas superiores a 50°C é visível uma maior degradação de antocianinas. Além disso, a concentração inicial das amostras se degrada em aproximadamente 50% em relação à concentração inicial nos primeiros 30 minutos de tratamento térmico. Estes estudos estão de acordo com os resultados encontrados neste trabalho, mostrando que as antocianinas são degradadas em altas temperaturas num curto período de exposição.

Na temperatura de 60°C e 70°C os extratos feitos com o epicarpo irradiado, apresentaram-se mais estáveis em relação aos extratos liofilizados/irradiados, no teor de AMT. No entanto, com o aumento da temperatura para 80°C e 90°C este efeito,

nestes extratos, não é mais visto. Inclusive, o conteúdo de AMT chega a zero em todos os extratos nestas temperaturas.

Estudos anteriores mostraram que a água interage fortemente com o acceptor e com o doador de ligação hidrogênio (MA *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2015), o que significa que a presença de água influenciaria a rede de ligações de hidrogênio e estado entrópico dos DES. Além disso, a adição de água resulta na diminuição da densidade e viscosidade dos DES, facilitando a aplicação. Isto justifica a maior estabilidade dos extratos feitos com o epicarpo irradiado.



Tabela 4: Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 60°C.

Extratos Irrradiados									
Tempo (min)	Des 1 (0,0kGy)	Des 1 (0,5kGy)	Des 1 (1,0kGy)	Des 2 (0,0kGy)	Des 2 (0,5kGy)	Des 2 (1,0kGy)	EtOH (0,0kGy)	EtOH (0,5kGy)	EtOH (1,0kGy)
0	19,52 <sup>a</sup> ±0,77	21,72 <sup>a</sup> ±0,15	21,89 <sup>a</sup> ±0,52	30,59 <sup>a</sup> ±0,25	35,29 <sup>a</sup> ±0,39	35,38 <sup>a</sup> ±0,23	9,11 <sup>a</sup> ±0,72	6,76 <sup>a</sup> ±0,30	7,23 <sup>a</sup> ±0,70
30	15,46 <sup>b</sup> ±0,36	13,80 <sup>b</sup> ±0,09	13,03 <sup>b</sup> ±0,19	16,03 <sup>b</sup> ±0,22	14,53 <sup>b</sup> ±0,71	13,41 <sup>b</sup> ±0,67	6,00 <sup>b</sup> ±0,23	4,38 <sup>b</sup> ±0,17	5,44 <sup>b</sup> ±0,21
60	7,24 <sup>c</sup> ±0,03	7,12 <sup>c</sup> ±0,81	5,64 <sup>c</sup> ±0,05	9,05 <sup>c</sup> ±0,73	11,53 <sup>c</sup> ±0,73	8,50 <sup>c</sup> ±0,56	3,94 <sup>c</sup> ±0,25	3,12 <sup>c</sup> ±0,10	3,48 <sup>c</sup> ±0,27
120	6,94 <sup>c</sup> ±0,57	5,82 <sup>d</sup> ±0,05	5,59 <sup>c</sup> ±0,36	7,59 <sup>d</sup> ±0,63	10,12 <sup>d</sup> ±0,74	7,76 <sup>c</sup> ±0,85	2,20 <sup>d</sup> ±0,17	2,14 <sup>d</sup> ±0,12	2,24 <sup>d</sup> ±0,11
180	5,82 <sup>d</sup> ±0,77	5,37 <sup>d,e</sup> ±0,86	4,28 <sup>d</sup> ±0,67	5,45 <sup>e</sup> ±0,12	8,19 <sup>e</sup> ±0,29	6,16 <sup>d</sup> ±0,36	1,05 <sup>e</sup> ±0,06	1,70 <sup>e</sup> ±0,18	1,51 <sup>e</sup> ±0,33
240	5,55 <sup>d</sup> ±0,32	5,05 <sup>d,e</sup> ±0,09	3,97 <sup>d</sup> ±0,45	5,00 <sup>e</sup> ±0,16	5,75 <sup>f</sup> ±0,38	5,02 <sup>e</sup> ±0,68	0,35 <sup>f</sup> ±0,10	0,63 <sup>f</sup> ±0,08	0,70 <sup>f</sup> ±0,16
300	4,19 <sup>e</sup> ±0,05	4,69 <sup>e</sup> ±0,45	3,11 <sup>e</sup> ±0,59	4,62 <sup>e</sup> ±0,97	4,26 <sup>g</sup> ±0,09	3,76 <sup>f</sup> ±0,54	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00
Epicarpo Irrradiado									
	C-Des 1 (0,0kGy)	C-Des 1 (0,5kGy)	C-Des 1 (1,0kGy)	C-Des 2 (0,0kGy)	C-Des 2 (0,5kGy)	C-Des 2 (1,0kGy)	C-EtOH (0,0kGy)	C-EtOH (0,5kGy)	C-EtOH (1,0kGy)
0	24,42 <sup>a</sup> ±0,36	26,57 <sup>a</sup> ±0,35	28,83 <sup>a</sup> ±0,53	52,28 <sup>a</sup> ±0,03	59,36 <sup>a</sup> ±0,30	54,71 <sup>a</sup> ±0,28	34,42 <sup>a</sup> ±0,25	37,12 <sup>a</sup> ±0,90	35,59 <sup>a</sup> ±0,37
30	18,68 <sup>b</sup> ±0,48	19,27 <sup>b</sup> ±0,54	24,59 <sup>b</sup> ±0,47	30,53 <sup>b</sup> ±0,47	31,70 <sup>b</sup> ±0,89	24,13 <sup>b</sup> ±0,89	29,30 <sup>b</sup> ±0,52	28,99 <sup>b</sup> ±0,75	26,55 <sup>b</sup> ±0,47
60	18,37 <sup>b</sup> ±0,59	18,27 <sup>c</sup> ±0,09	23,04 <sup>c</sup> ±0,16	27,79 <sup>c</sup> ±0,27	27,94 <sup>c</sup> ±0,77	21,35 <sup>c</sup> ±0,81	28,41 <sup>c</sup> ±0,03	26,92 <sup>c</sup> ±0,38	22,84 <sup>c</sup> ±0,19
120	17,55 <sup>c</sup> ±0,34	17,26 <sup>d</sup> ±0,23	21,19 <sup>d</sup> ±0,16	26,35 <sup>d</sup> ±0,37	25,41 <sup>d</sup> ±0,37	19,55 <sup>d</sup> ±0,47	27,49 <sup>d</sup> ±0,24	23,47 <sup>d</sup> ±0,78	21,53 <sup>d</sup> ±0,24
180	15,59 <sup>d</sup> ±0,48	16,21 <sup>e</sup> ±0,34	21,04 <sup>d</sup> ±0,38	23,25 <sup>e</sup> ±0,83	22,47 <sup>e</sup> ±0,45	17,76 <sup>e</sup> ±0,19	26,32 <sup>e</sup> ±0,22	20,34 <sup>e</sup> ±0,20	20,30 <sup>e</sup> ±0,41
240	15,42 <sup>d</sup> ±0,44	14,63 <sup>f</sup> ±0,63	20,90 <sup>d</sup> ±0,93	17,70 <sup>f</sup> ±0,47	20,16 <sup>f</sup> ±0,52	16,56 <sup>f</sup> ±0,14	23,51 <sup>f</sup> ±0,17	18,38 <sup>f</sup> ±0,93	17,87 <sup>f</sup> ±0,34
300	13,74 <sup>e</sup> ±0,33	13,65 <sup>g</sup> ±0,07	19,57 <sup>e</sup> ±0,72	15,17 <sup>g</sup> ±0,87	14,04 <sup>g</sup> ±0,55	15,65 <sup>g</sup> ±0,23	16,85 <sup>g</sup> ±0,95	15,10 <sup>g</sup> ±0,65	16,80 <sup>g</sup> ±0,60

Nota: Letras diferentes em uma mesma linha significam diferença estatística a cada tempo.

Tabela 5: Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 70°C.

Extratos Irrradiados									
Tempo (min)	Des 1 (0kGy)	Des 1 (0,5kGy)	Des 1 (1kGy)	Des 2 (0kGy)	Des 2 (0,5kGy)	Des 2 (1kGy)	EtOH (0kGy)	EtOH (0,5kGy)	EtOH (1kGy)
0	19,52 <sup>a</sup> ±0,77	21,7 <sup>a</sup> ±0,15	21,89 <sup>a</sup> ±0,52	30,59 <sup>a</sup> ±0,25	35,29 <sup>a</sup> ±0,39	35,38 <sup>a</sup> ±0,23	9,11 <sup>a</sup> ±0,72	6,76 <sup>a</sup> ±0,30	7,23 <sup>a</sup> ±0,70
30	15,25 <sup>b</sup> ±0,81	13,71 <sup>b</sup> ±0,09	12,26 <sup>b</sup> ±0,09	12,85 <sup>b</sup> ±0,69	16,38 <sup>b</sup> ±0,24	12,23 <sup>b</sup> ±0,34	2,71 <sup>b</sup> ±0,51	2,42 <sup>b</sup> ±0,34	2,85 <sup>b</sup> ±0,53
60	9,72 <sup>c</sup> ±0,42	5,64 <sup>c</sup> ±0,05	6,44 <sup>c</sup> ±0,24	9,39 <sup>c</sup> ±0,35	9,46 <sup>c</sup> ±0,43	8,39 <sup>c</sup> ±0,39	2,79 <sup>b</sup> ±0,24	1,31 <sup>c</sup> ±0,30	0,74 <sup>c</sup> ±0,21
120	6,95 <sup>c</sup> ±0,17	4,01 <sup>d</sup> ±0,86	6,40 <sup>c</sup> ±0,18	7,55 <sup>d</sup> ±0,39	6,88 <sup>d</sup> ±0,22	4,89 <sup>d</sup> ±0,81	0,50 <sup>c</sup> ±0,21	0,81 <sup>d</sup> ±0,12	0,47 <sup>d</sup> ±0,12
180	4,57 <sup>d</sup> ±0,36	3,34 <sup>e</sup> ±0,27	3,13 <sup>d</sup> ±0,12	5,61 <sup>e</sup> ±0,52	4,82 <sup>e</sup> ±0,47	3,33 <sup>e</sup> ±0,11	0,16 <sup>c</sup> ±0,07	0,30 <sup>e</sup> ±0,06	0,45 <sup>d</sup> ±0,03
240	2,36 <sup>d</sup> ±0,05	2,36 <sup>f</sup> ±0,18	2,62 <sup>e</sup> ±0,13	3,63 <sup>f</sup> ±0,31	2,74 <sup>f</sup> ±0,12	2,21 <sup>f</sup> ±0,18	0,45 <sup>c</sup> ±0,41	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,51 <sup>d</sup> ±0,06
300	1,32 <sup>e</sup> ±0,05	1,50 <sup>g</sup> ±0,06	1,37 <sup>f</sup> ±0,09	1,61 <sup>g</sup> ±0,20	1,29 <sup>g</sup> ±0,15	1,71 <sup>f</sup> ±0,15	0,00 <sup>c</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>d</sup> ±0,00
Epicarpo Irrradiado									
	C-Des 1 (0kGy)	C-Des 1 (0,5kGy)	C-Des 1 (1kGy)	C-Des 2 (0kGy)	C-Des 2 (0,5kGy)	C-Des 2 (1kGy)	C-EtOH (0kGy)	C-EtOH (0,5kGy)	C-EtOH (1kGy)
0	24,42 <sup>a</sup> ±0,36	26,57 <sup>a</sup> ±0,35	28,83 <sup>a</sup> ±0,53	52,28 <sup>a</sup> ±0,03	59,36 <sup>a</sup> ±0,30	54,71 <sup>a</sup> ±0,28	34,42 <sup>a</sup> ±0,25	37,12 <sup>a</sup> ±0,90	35,59 <sup>a</sup> ±0,37
30	18,68 <sup>b</sup> ±0,48	19,27 <sup>b</sup> ±0,54	24,59 <sup>b</sup> ±0,47	30,53 <sup>b</sup> ±0,47	31,70 <sup>b</sup> ±0,89	24,13 <sup>b</sup> ±0,89	29,30 <sup>b</sup> ±0,52	28,99 <sup>b</sup> ±0,75	26,55 <sup>b</sup> ±0,47
60	18,37 <sup>c</sup> ±0,59	18,27 <sup>c</sup> ±0,09	23,04 <sup>c</sup> ±0,16	27,79 <sup>c</sup> ±0,27	27,94 <sup>c</sup> ±0,77	21,35 <sup>c</sup> ±0,81	28,41 <sup>c</sup> ±0,03	26,92 <sup>c</sup> ±0,38	22,84 <sup>c</sup> ±0,19
120	17,55 <sup>d</sup> ±0,34	17,26 <sup>d</sup> ±0,23	21,19 <sup>d</sup> ±0,16	26,35 <sup>d</sup> ±0,37	25,41 <sup>d</sup> ±0,37	19,55 <sup>d</sup> ±0,47	27,49 <sup>d</sup> ±0,24	23,47 <sup>d</sup> ±0,78	21,53 <sup>d</sup> ±0,24
180	15,59 <sup>e</sup> ±0,48	16,21 <sup>e</sup> ±0,34	21,04 <sup>e</sup> ±0,38	23,25 <sup>e</sup> ±0,83	22,47 <sup>e</sup> ±0,45	17,76 <sup>e</sup> ±0,19	26,32 <sup>e</sup> ±0,22	20,34 <sup>e</sup> ±,20	20,30 <sup>e</sup> ±0,41
240	15,42 <sup>f</sup> ±0,44	14,63 <sup>f</sup> ±0,63	20,90 <sup>f</sup> ±0,93	17,70 <sup>f</sup> ±0,47	20,16 <sup>f</sup> ±0,52	16,56 <sup>f</sup> ±0,14	23,51 <sup>f</sup> ±0,17	18,38 <sup>f</sup> ±0,93	17,87 <sup>f</sup> ±0,34
300	13,74 <sup>g</sup> ±0,33	13,65 <sup>g</sup> ±0,07	19,57 <sup>g</sup> ±0,72	15,17 <sup>g</sup> ±0,87	14,04 <sup>g</sup> ±0,55	15,65 <sup>g</sup> ±0,23	16,85 <sup>g</sup> ±0,95	15,10 <sup>g</sup> ±0,65	16,80 <sup>g</sup> ±0,60

Nota: Letras diferentes em uma mesma linha significam diferença estatística a cada tempo.

Tabela 6: Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 80°C.

Extratos Irrradiados									
Tempo (min)	Des 1 (0kGy)	Des 1 (0,5kGy)	Des 1 (1kGy)	Des 2 (0kGy)	Des 2 (0,5kGy)	Des 2 (1kGy)	EtOH (0kGy)	EtOH (0,5kGy)	EtOH (1kGy)
0	19,52 <sup>a</sup> ±0,77	21,7 <sup>a</sup> ±0,15	21,89 <sup>a</sup> ±0,52	30,59 <sup>a</sup> ±0,25	35,29 <sup>a</sup> ±0,39	35,38 <sup>a</sup> ±0,23	9,11 <sup>a</sup> ±0,72	6,76 <sup>a</sup> ±0,30	7,23 <sup>a</sup> ±0,70
30	8,30 <sup>b</sup> ±0,81	6,90 <sup>b</sup> ±0,59	6,90 <sup>b</sup> ±0,14	11,94 <sup>b</sup> ±0,71	11,85 <sup>b</sup> ±0,70	14,28 <sup>b</sup> ±0,58	3,09 <sup>b</sup> ±0,30	1,16 <sup>b</sup> ±0,06	1,25 <sup>b</sup> ±0,12
60	7,60 <sup>c</sup> ±0,16	5,19 <sup>c</sup> ±0,50	4,42 <sup>c</sup> ±0,77	10,29 <sup>c</sup> ±0,25	7,78 <sup>c</sup> ±0,97	4,30 <sup>c</sup> ±0,11	1,84 <sup>c</sup> ±0,71	0,94 <sup>b,c</sup> ±0,05	0,93 <sup>b,c</sup> ±0,07
120	2,84 <sup>d</sup> ±0,14	3,47 <sup>d</sup> ±0,21	3,42 <sup>d</sup> ±0,24	7,43 <sup>d</sup> ±0,12	5,32 <sup>d</sup> ±0,14	4,09 <sup>c</sup> ±0,07	0,94 <sup>d</sup> ±0,07	0,71 <sup>c</sup> ±0,04	0,67 <sup>c</sup> ±0,02
180	4,51 <sup>e</sup> ±0,27	1,76 <sup>e</sup> ±0,14	1,94 <sup>e</sup> ±0,19	4,60 <sup>e</sup> ±0,56	4,52 <sup>d</sup> ±0,58	3,23 <sup>d</sup> ±0,32	0,80 <sup>d</sup> ±0,09	0,36 <sup>d</sup> ±0,18	0,59 <sup>c</sup> ±0,30
240	1,22 <sup>f</sup> ±0,14	1,15 <sup>e</sup> ±0,74	1,62 <sup>e</sup> ±0,54	1,61 <sup>f</sup> ±0,32	1,22 <sup>e</sup> ±0,14	1,49 <sup>e</sup> ±0,14	0,53 <sup>d</sup> ±0,18	0,37 <sup>d</sup> ±0,16	0,01 <sup>d</sup> ±0,01
300	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>d</sup> ±0,00
Epicarpo Irrradiado									
	C-Des 1 (0kGy)	C-Des 1 (0,5kGy)	C-Des 1 (1kGy)	C-Des 2 (0kGy)	C-Des 2 (0,5kGy)	C-Des 2 (1kGy)	C-EtOH (0kGy)	C-EtOH (0,5kGy)	C-EtOH (1kGy)
0	24,42 <sup>a</sup> ±0,36	26,57 <sup>a</sup> ±0,35	28,83 <sup>a</sup> ±0,53	52,28 <sup>a</sup> ±0,03	59,36 <sup>a</sup> ±0,30	54,71 <sup>a</sup> ±0,28	34,42 <sup>a</sup> ±0,25	37,12 <sup>a</sup> ±0,90	35,59 <sup>a</sup> ±0,37
30	14,49 <sup>b</sup> ±0,87	14,15 <sup>b</sup> ±0,51	15,37 <sup>b</sup> ±0,80	17,98 <sup>b</sup> ±0,70	16,24 <sup>b</sup> ±0,07	19,55 <sup>b</sup> ±0,28	28,27 <sup>b</sup> ±0,77	29,23 <sup>b</sup> ±0,56	23,53 <sup>b</sup> ±1,17
60	6,77 <sup>c</sup> ±0,75	11,53 <sup>c</sup> ±0,22	12,23 <sup>c</sup> ±0,29	12,46 <sup>c</sup> ±0,10	13,59 <sup>c</sup> ±0,38	15,33 <sup>c</sup> ±0,11	16,34 <sup>c</sup> ±0,17	15,07 <sup>c</sup> ±0,77	12,88 <sup>c</sup> ±0,47
120	4,24 <sup>d</sup> ±0,12	7,46 <sup>d</sup> ±0,39	8,55 <sup>d</sup> ±0,39	8,99 <sup>d</sup> ±0,05	6,04 <sup>d</sup> ±0,26	9,88 <sup>d</sup> ±0,26	9,42 <sup>d</sup> ±0,46	8,47 <sup>d</sup> ±0,29	6,34 <sup>d</sup> ±0,08
180	3,81 <sup>d</sup> ±0,22	3,93 <sup>e</sup> ±0,32	5,69 <sup>e</sup> ±0,55	5,11 <sup>e</sup> ±0,13	3,21 <sup>e</sup> ±0,12	5,16 <sup>e</sup> ±0,47	2,41 <sup>e</sup> ±0,05	2,35 <sup>e</sup> ±0,39	2,42 <sup>e</sup> ±0,15
240	1,39 <sup>e</sup> ±0,06	1,41 <sup>f</sup> ±0,13	1,01 <sup>f</sup> ±0,08	1,00 <sup>f</sup> ±0,01	1,42 <sup>f</sup> ±0,15	2,13 <sup>f</sup> ±0,09	2,01 <sup>e</sup> ±0,02	1,55 <sup>e,f</sup> ±0,10	1,82 <sup>e,f</sup> ±0,08
300	0,86 <sup>e</sup> ±0,12	0,85 <sup>g</sup> ±0,15	0,33 <sup>f</sup> ±0,13	0,44 <sup>f</sup> ±0,08	0,75 <sup>g</sup> ±0,27	0,93 <sup>g</sup> ±0,13	1,30 <sup>e</sup> ±0,28	0,59 <sup>f</sup> ±0,15	0,65 <sup>f</sup> ±0,20

Nota: Letras diferentes em uma mesma linha significam diferença estatística a cada tempo.

Tabela 7: Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a temperatura de 90°C.

Extratos Irradiados									
Tempo (min)	Des 1 (0kGy)	Des 1 (0,5kGy)	Des 1 (1kGy)	Des 2 (0kGy)	Des 2 (0,5kGy)	Des 2 (1kGy)	EtOH (0kGy)	EtOH (0,5kGy)	EtOH (1kGy)
0	19,52 <sup>a</sup> ±0,77	21,72 <sup>a</sup> ±0,15	21,89 <sup>a</sup> ±0,52	30,59 <sup>a</sup> ±0,25	35,29 <sup>a</sup> ±0,39	35,38 <sup>a</sup> ±0,23	9,11 <sup>a</sup> ±0,72	6,76 <sup>a</sup> ±0,30	7,23 <sup>a</sup> ±0,70
30	9,38 <sup>b</sup> ±0,86	6,70 <sup>b</sup> ±0,55	5,01 <sup>b</sup> ±0,22	8,76 <sup>b</sup> ±0,75	6,68 <sup>b</sup> ±0,55	8,75 <sup>b</sup> ±0,88	2,86 <sup>b</sup> ±0,61	1,80 <sup>b</sup> ±0,01	1,49 <sup>b</sup> ±0,13
60	4,42 <sup>c</sup> ±0,21	3,46 <sup>c</sup> ±0,42	3,17 <sup>c</sup> ±0,19	4,29 <sup>c</sup> ±0,04	4,12 <sup>c</sup> ±0,37	3,32 <sup>c</sup> ±0,25	2,11 <sup>c</sup> ±0,15	1,61 <sup>bc</sup> ±0,05	1,22 <sup>bc</sup> ±0,20
120	2,97 <sup>d</sup> ±0,02	2,48 <sup>d</sup> ±0,50	2,71 <sup>c</sup> ±0,18	2,66 <sup>d</sup> ±0,39	2,21 <sup>d</sup> ±0,25	2,20 <sup>d</sup> ±0,21	1,53 <sup>c</sup> ±0,16	1,52 <sup>c</sup> ±0,06	0,76 <sup>cd</sup> ±0,22
180	1,24 <sup>e</sup> ±0,52	0,59 <sup>e</sup> ±0,05	1,89 <sup>d</sup> ±0,36	2,31 <sup>d</sup> ±0,24	1,67 <sup>d</sup> ±0,11	1,13 <sup>e</sup> ±0,16	0,53 <sup>d</sup> ±0,18	1,16 <sup>d</sup> ±0,09	0,45 <sup>de</sup> ±0,09
240	0,34 <sup>f</sup> ±0,34	0,55 <sup>e</sup> ±0,29	0,55 <sup>e</sup> ±0,53	1,45 <sup>e</sup> ±0,16	0,81 <sup>e</sup> ±0,16	0,39 <sup>f</sup> ±0,06	0,00 <sup>d</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,14 <sup>e</sup> ±0,19
300	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>d</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00	0,00 <sup>e</sup> ±0,00
Epicarpo Irrradiado									
	C-Des 1 (0kGy)	C-Des 1 (0,5kGy)	C-Des 1 (1kGy)	C-Des 2 (0kGy)	C-Des 2 (0,5kGy)	C-Des 2 (1kGy)	C-EtOH (0kGy)	C-EtOH (0,5kGy)	C-EtOH (1kGy)
0	24,42 <sup>a</sup> ±0,36	26,57 <sup>a</sup> ±0,35	28,83 <sup>a</sup> ±0,53	52,28 <sup>a</sup> ±0,03	59,36 <sup>a</sup> ±0,30	54,71 <sup>a</sup> ±0,28	34,42 <sup>a</sup> ±0,25	37,12 <sup>a</sup> ±0,90	35,59 <sup>a</sup> ±0,37
30	11,46 <sup>b</sup> ±0,48	15,10 <sup>b</sup> ±0,43	16,05 <sup>b</sup> ±1,04	16,90 <sup>b</sup> ±0,73	19,76 <sup>b</sup> ±0,84	15,79 <sup>b</sup> ±0,07	28,99 <sup>b</sup> ±0,87	28,86 <sup>b</sup> ±0,93	29,01 <sup>b</sup> ±0,16
60	9,10 <sup>c</sup> ±0,04	10,04 <sup>c</sup> ±0,38	14,24 <sup>c</sup> ±0,67	13,16 <sup>c</sup> ±0,76	15,25 <sup>c</sup> ±1,06	14,87 <sup>c</sup> ±0,19	22,23 <sup>c</sup> ±0,45	23,38 <sup>c</sup> ±0,88	20,68 <sup>c</sup> ±0,64
120	8,70 <sup>c</sup> ±0,22	9,62 <sup>c</sup> ±0,38	14,44 <sup>c</sup> ±1,29	11,29 <sup>d</sup> ±0,20	13,39 <sup>d</sup> ±1,03	12,61 <sup>c</sup> ±0,52	13,36 <sup>d</sup> ±0,11	18,52 <sup>d</sup> ±0,27	20,56 <sup>c</sup> ±0,49
180	7,11 <sup>d</sup> ±1,22	7,85 <sup>d</sup> ±0,64	9,73 <sup>d</sup> ±0,76	9,39 <sup>e</sup> ±0,06	8,39 <sup>e</sup> ±0,64	10,22 <sup>e</sup> ±1,06	5,95 <sup>e</sup> ±0,07	6,50 <sup>e</sup> ±0,06	7,24 <sup>d</sup> ±0,06
240	2,90 <sup>e</sup> ±0,12	2,57 <sup>e</sup> ±0,12	1,78 <sup>e</sup> ±0,21	2,49 <sup>f</sup> ±0,16	1,75 <sup>f</sup> ±0,13	1,96 <sup>f</sup> ±0,07	0,75 <sup>f</sup> ±0,23	0,45 <sup>f</sup> ±0,31	1,13 <sup>e</sup> ±0,12
300	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>g</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00	0,00 <sup>f</sup> ±0,00

Nota: Letras diferentes em uma mesma linha significam diferença estatística a cada tempo.

Tabela 8: Efeito da radiação gama na concentração de cianidina-3-galactosídeo nos extratos.

Extratos	Co	Cf 60°C	Cf 70°C	Cf 80°C	Cf 90°C
DES 1 (0 kGy)	21,93 <sup>Na</sup> ±0,16	6,86 <sup>Hb</sup> ±0,02	6,41 <sup>Lc</sup> ±0,03	3,06 <sup>Dd</sup> ±0,12	2,41 <sup>Ae</sup> ±0,01
DES 1 (0,5kGy)	22,71 <sup>Ma</sup> ±0,31	5,94 <sup>Ib</sup> ±0,12	3,77 <sup>Nc</sup> ±0,07	1,85 <sup>Ld</sup> ±0,03	1,14 <sup>Ie</sup> ±0,02
DES 1 (1kGy)	14,63 <sup>Oa</sup> ±0,27	4,58 <sup>Jb</sup> ±0,06	3,39 <sup>Oc</sup> ±0,06	1,93 <sup>Kd</sup> ±0,01	1,11 <sup>Je</sup> ±0,07
DES 2 (0kGy)	33,58 <sup>Da</sup> ±0,15	13,03 <sup>Fb</sup> ±0,10	7,52 <sup>Jc</sup> ±0,12	2,46 <sup>Gd</sup> ±0,04	1,57 <sup>Fe</sup> ±0,06
DES 2 (0,5kGy)	28,47 <sup>Ha</sup> ±0,42	12,91 <sup>Fb</sup> ±0,08	6,50 <sup>Kc</sup> ±0,04	2,57 <sup>Fd</sup> ±0,23	1,00 <sup>Ke</sup> ±0,04
DES 2 (1kGy)	23,36 <sup>La</sup> ±0,23	11,04 <sup>Gb</sup> ±0,05	6,21 <sup>Mc</sup> ±0,06	1,95 <sup>Jd</sup> ±0,06	0,90 <sup>Le</sup> ±0,01
EtOH (0kGy)	3,02 <sup>Pa</sup> ±0,29	1,00 <sup>Kb</sup> ±0,02	0,96 <sup>Rb</sup> ±0,25	<lod	<lod
EtOH (0,5kGy)	2,01 <sup>Qa</sup> ±0,31	1,01 <sup>Kb</sup> ±0,011	1,00 <sup>Qb</sup> ±0,18	<lod	<lod
EtOH (1kGy)	1,53 <sup>Ra</sup> ±0,22	1,00 <sup>Kb</sup> ±0,02	1,09 <sup>Pc</sup> ±0,01	<lod	<lod
C-DES 1 (0kGy)	28,16 <sup>Ia</sup> ±0,15	25,43 <sup>Cb</sup> ±0,18	17,57 <sup>Cc</sup> ±0,03	8,50 <sup>Bd</sup> ±0,12	1,46 <sup>Ge</sup> ±0,06
C-DES 1 (0,5kGy)	27,12 <sup>Ja</sup> ±0,18	24,91 <sup>Cb</sup> ±0,13	19,71 <sup>Ac</sup> ±0,08	9,27 <sup>Ad</sup> ±0,02	1,94 <sup>Be</sup> ±0,05
C-DES 1 (1kGy)	23,98 <sup>Ka</sup> ±0,34	22,12 <sup>Eb</sup> ±0,34	18,79 <sup>Bc</sup> ±0,02	8,27 <sup>Cd</sup> ±0,013	1,28 <sup>He</sup> ±0,09
C-DES 2 (0kGy)	46,35 <sup>Ba</sup> ±0,32	22,73 <sup>Db</sup> ±0,15	12,61 <sup>Hc</sup> ±0,09	1,78 <sup>Md</sup> ±0,05	1,80 <sup>Ce</sup> ±0,02
C-DES 2 (0,5kGy)	49,59 <sup>Aa</sup> ±0,45	25,38 <sup>Cb</sup> ±0,11	13,68 <sup>Fc</sup> ±0,14	1,64 <sup>Nd</sup> ±0,02	1,77 <sup>De</sup> ±0,03
C-DES 2 (1kGy)	44,80 <sup>Ca</sup> ±0,26	25,19 <sup>Cb</sup> ±0,28	13,55 <sup>Gc</sup> ±0,01	2,24 <sup>Id</sup> ± 0,03	1,76 <sup>Ee</sup> ±0,06
C- EtOH (0kGy)	33,28 <sup>Ea</sup> ±0,08	27,07 <sup>Ab</sup> ±0,21	10,39 <sup>Ic</sup> ±0,05	2,42 <sup>Hd</sup> ±0,15	0,91 <sup>Le</sup> ±0,02
C- EtOH (0,5kGy)	29,98 <sup>Fa</sup> ±0,24	26,11 <sup>Bb</sup> ±0,32	13,97 <sup>Ec</sup> ±0,13	2,78 <sup>Ed</sup> ±0,08	0,87 <sup>Me</sup> ±0,01
C- EtOH (1kGy)	29,27 <sup>Ga</sup> ±0,03	26,76 <sup>Ab</sup> ±0,12	15,79 <sup>Dc</sup> ±0,11	0,88 <sup>Od</sup> ±0,01	0,83 <sup>Ne</sup> ±0,01

Nota: Co= Concentração Inicial; Cf= Concentração final em cada temperatura após a aplicação do tratamento térmico; <lod= menor que o limite de detecção. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final de cada temperatura.

### 5.3.1 Efeitos da Radiação Gama na Cinética de Degradação Térmica do Conteúdo Total de Antocianinas (CTA)

Os modelos cinéticos são frequentemente utilizados para uma avaliação objetiva, rápida e econômica da segurança alimentar. O conhecimento da cinética de degradação, incluindo ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação, é importante para prever a perda de qualidade dos alimentos durante o armazenamento, bem como os tratamentos de processos térmicos. Portanto, estudos cinéticos são necessários para minimizar a alteração indesejada e otimizar a qualidade de alimentos específicos (PATRAS *et al.*, 2010).

A medida que a temperatura aumenta, a constante da taxa de degradação de antocianinas (k) se eleva e o tempo de meia vida diminui (Tabela 9), em todos os extratos, confirmando que as antocianinas são termoestáveis. Outros estudos que analisaram a estabilidade térmica de antocianinas, também encontraram valores em que, a constante de degradação (K) se eleva com o aumento de temperatura (XU *et al.*, 2014; PERÓN, FRAGA E ANTELO, 2017). Mercali *et al.* (2013) avaliaram a degradação térmica de antocianinas de polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) sendo que, entre as temperaturas de 75°C à 90°C, os valores de K variaram entre

0.0059 min<sup>-1</sup> a 0.0171 min<sup>-1</sup>, respectivamente. Os autores também observaram que o tempo de meia-vida diminui de com a elevação da temperatura, de 119 min à 75°C para 41°C à 90°C.

O tempo de meia vida na temperatura de 60°C, em todos os extratos feitos com o epicarpo irradiado, foram superiores aos extratos liofilizados e irradiados nas mesmas condições. Huarancca-Huarcaya *et al.* (2022) observou em seu estudo com alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) e macha-macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer), que as antocianinas foram mais susceptíveis a degradação de acordo com o aumento de temperatura, confirmado pelo tempo de meia-vida.

Observou-se que a  $E_a$  foi maior nos extratos com o epicarpo irradiado do que nos extratos irradiados. Isso mostra que estes extratos necessitam de mais energia para ativar a reação de degradação térmica do que os demais. Comportamento similar foi observado por Wang e Xu (2007) que obtiveram valor de  $E_a$  58,95 kJ/mol para a degradação de antocianina em suco de amora, tratado a 60, 70, 80 e 90°C. Harbourne *et al.* (2008) calcularam uma energia de ativação para degradação de antocianina em suco de groselha preta de  $73 \pm 2$  kJ/mol na faixa de 21 a 100°C. Verbeyst *et al.*, (2010) encontrou valor de  $94,4 \pm 2,54$  kJ/mol de  $E_a$  em degradação de antocianinas (pelargonidina-3-glicosídeo) em pasta de morango na faixa de temperatura de 80 a 130°C.

A degradação térmica das antocianinas pode resultar em uma variedade de espécies, dependendo da dose e natureza de aquecimento. A aplicação de calor nas antocianinas resulta na abertura do anel heterocíclico da sua molécula, formando então chalconas, que, devido à sua termolabilidade, se degradam instantaneamente em um ácido fenólico e um aldeído (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Segundo Patras *et al.* (2010) a degradação é causada principalmente pela oxidação, clivagem de ligações ou reações de oxidação aumentadas devido ao processamento térmico.

Tabela 9: Efeito da temperatura nos valores k, T<sub>1/2</sub> e Ea para degradação de antocianinas nos extratos entre 60 a 90°C.

Extrato Irradiado														
Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/mol)	Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/mol)	Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/Kmol)
DES 1 (0kGy)	60	0,0079	87,74	38,42	DES 2 (0kGy)	60	0,0155	44,72	26,99	EtOH (0kGy)	60	0,0131	53,07	25,83
	70	0,0091	76,17			70	0,0184	37,67			70	0,0291	23,82	
	80	0,0177	39,07			80	0,0192	36,10			80	0,0306	22,65	
	90	0,0227	30,54			90	0,0378	18,34			90	0,0298	23,26	
DES 1 (0,5kGy)	60	0,0110	63,01	40,66	DES 2 (0,5kGy)	60	0,0158	43,87	38,15	EtOH (0,5kGy)	60	0,0106	65,39	38,71
	70	0,0163	42,52			70	0,0202	34,31			70	0,0307	22,58	
	80	0,0292	23,74			80	0,029	23,90			80	0,0511	13,56	
	90	0,0348	19,92			90	0,05	13,86			90	0,0314	22,07	
DES 1 (1kGy)	60	0,0146	47,48	39,53	DES 2 (1kGy)	60	0,0237	29,25	19,89	EtOH (1kGy)	60	0,0102	67,96	49,52
	70	0,0150	46,21			70	0,027	25,67			70	0,0325	21,33	
	80	0,0313	22,15			80	0,0304	22,80			80	0,0517	13,41	
	90	0,0427	16,23			90	0,0443	15,65			90	0,0441	15,72	
Epicarpo Irradiado														
Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/mol)	Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/mol)	Extrato	T°	K (min)	T <sub>1/2</sub> (min)	Ea (KJ/mol)
DES 1 (0kGy)	60	0,0023	301,37	62,62	DES 2 (0kGy)	60	0,0055	126,03	46,33	EtOH (0kGy)	60	0,0019	364,81	61,89
	70	0,0043	161,20			70	0,0338	20,51			70	0,0024	288,81	
	80	0,0141	49,09			80	0,0274	25,30			80	0,0112	61,89	
	90	0,0122	56,82			90	0,0265	26,16			90	0,0088	78,77	
DES 1 (0,5kGy)	60	0,0028	247,55	51,53	DES 2 (0,5kGy)	60	0,0068	101,93	46,36	EtOH (0,5kGy)	60	0,0033	210,04	37,08
	70	0,0053	130,78			70	0,0163	42,52			70	0,0057	121,60	
	80	0,0134	51,73			80	0,0338	20,51			80	0,0127	54,58	
	90	0,0112	61,89			90	0,0257	26,97			90	0,0085	81,55	
DES 1 (1kGy)	60	0,0016	433,22	63,02	DES 2 (1kGy)	60	0,0089	78,15	46,36	EtOH (1kGy)	60	0,0033	210,04	38,57
	70	0,0044	157,53			70	0,0225	30,81			70	0,0047	147,48	
	80	0,013	53,32			80	0,0338	20,51			80	0,0151	45,90	
	90	0,0088	78,77			90	0,0272	25,48			90	0,0079	87,74	

### 5.3.1.1 Análise Termodinâmica do Processo de Degradação de Antocianinas

Em todos os extratos, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) é positiva, indicando um estado endotérmico (Tabela 10). Nos extratos realizados com o epicarpo irradiado,  $\Delta H$  é maior em relação aos demais extratos, exceto nos extratos etanólicos irradiados com 0,5 e 1kGy (Tabela 10). Segundo Georgieva *et al.* (2012), Mercali *et al.* (2013), Mercali *et al.* (2015), o valor positivo calculado para o  $\Delta H$  representa um estado endotérmico entre o reagente e o complexo ativado, que produz um aumento da degradação com o aumento da temperatura. Como seu valor representa a medida da barreira a ser quebrada para que as moléculas entrem em reação se o valor  $\Delta H$  for baixo, ele favorece a formação do complexo ativado.

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi similar em todos os extratos analisados e os valores positivos demonstram a não espontaneidade da reação. A variação da entropia ( $\Delta S$ ) também foi similar em todos os extratos analisados, apresentando valores negativos.

Resultados similares foram encontrados por Mercali *et al.* (2013), que analisou as funções termodinâmicas do processo degradativo das antocianinas da polpa de acerola, para uma faixa de temperatura de 70 a 90°C. Para a temperatura de 80°C os valores do  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  foram de 71,87 e 100,97 kJ/mol e -82,43 J/mol.K, respectivamente. Em outro estudo, Mercali *et al.* (2015) determinou valores para  $\Delta H$  de 71 kJ/mol,  $\Delta G$  de 102,5 kJ/mol e  $\Delta S$  de -91,7 kJ/mol, para uma temperatura de 70°C em antocianinas de jabuticaba.

Segundo Vikram *et al.* (2005) e Mercali *et al.* (2013)  $\Delta S$  demonstra a desordem das moléculas e seu valor negativo sugere que o estado de transição das moléculas está mais organizado quando comparado com o início da reação. Conseqüentemente a formação do complexo ativado está interligada a uma diminuição da entropia. Georgieva *et al.* (2012) diz que baixos valores de entropia indicam que o material está mais próximo do seu estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, está pouco reativo e conseqüentemente há um aumento no tempo necessário para formar o complexo ativado.



Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos obtidos para a degradação de antocianinas durante o aquecimento.

Extratos Irrradiados					Epicarpo Irrradiado				
Extratos	T°	$\Delta H$ KJ/mol	$\Delta G$ KJ/mol	$\Delta S$ J/mol	Extratos	T°	$\Delta H$ KJ/mol	$\Delta G$ KJ/mol	$\Delta S$ J/mol
DES 1 (0kGy)	60	35,66	95,22	-178,85	DES 1 (0kGy)	60	59,86	98,63	-116,43
	70	35,58	94,91	-178,17		70	59,78	96,98	-111,72
	80	35,50	93,14	-173,11		80	59,70	93,77	-102,33
	90	35,41	92,54	-171,55		90	59,61	94,26	-104,03
DES 1 (0,5kGy)	60	37,90	94,30	-169,38	DES 1 (0,5kGy)	60	48,77	98,09	-148,12
	70	37,82	93,30	-166,61		70	48,68	96,41	-143,31
	80	37,73	91,76	-162,25		80	48,60	93,92	-136,09
	90	37,65	91,35	-161,27		90	48,52	94,49	-138,06
DES 1 (1kGy)	60	36,77	93,52	-170,41	DES 1 (1kGy)	60	60,26	99,64	-118,26
	70	36,69	93,53	-170,68		70	60,18	96,92	-110,35
	80	36,61	91,57	-165,06		80	60,09	94,00	-101,83
	90	36,52	90,79	-162,96		90	60,01	95,16	-105,56
DES 2 (0kGy)	60	24,22	93,35	-207,60	DES 2 (0kGy)	60	43,56	96,22	-158,13
	70	24,14	92,96	-206,67		70	43,48	91,28	-143,53
	80	24,06	92,92	-206,81		80	43,40	91,94	-145,77
	90	23,97	91,13	-201,66		90	43,32	92,11	-146,53
DES 2 (0,5kGy)	60	35,39	93,30	-173,91	DES 2 (0,5kGy)	60	43,60	95,63	-156,26
	70	35,31	92,70	-172,36		70	43,52	93,30	-149,49
	80	35,22	91,78	-169,84		80	43,43	91,36	-143,92
	90	35,14	90,35	-165,80		90	43,35	92,19	-146,68
DES 2 (1kGy)	60	17,12	92,18	-225,39	DES 2 (1kGy)	60	43,60	94,90	-154,05
	70	17,04	91,90	-224,80		70	43,52	92,40	-146,81
	80	16,96	91,65	-224,31		80	43,43	91,36	-143,92
	90	16,87	90,69	-221,66		90	43,35	92,04	-146,21
EtOH (0kGy)	60	23,07	93,83	-212,50	EtOH (0kGy)	60	59,13	99,16	-120,22
	70	22,98	91,69	-206,34		70	59,05	98,60	-118,77
	80	22,90	91,63	-206,41		80	58,96	94,41	-106,46
	90	22,82	91,78	-207,11		90	58,88	95,16	-108,95
EtOH (0,5kGy)	60	35,95	94,41	-175,54	EtOH (0,5kGy)	60	34,31	97,63	-190,15
	70	35,87	91,54	-167,20		70	34,23	96,20	-186,10
	80	35,78	90,21	-163,45		80	34,15	94,07	-179,93
	90	35,70	91,64	-167,98		90	34,07	95,26	-183,75
EtOH (1kGy)	60	46,75	94,51	-143,42	EtOH (1kGy)	60	35,81	97,63	-185,66
	70	46,67	91,39	-134,29		70	35,73	96,74	-183,22
	80	46,59	90,18	-130,92		80	35,64	93,59	-174,01
	90	46,50	90,70	-132,72		90	35,56	95,46	-179,87

### 5.3.2 Efeito da Temperatura nos Extratos Irrradiados na Atividade Antioxidante e Compostos Fenólicos Totais (CFT)

O DES2 0,5 kGy (composto por ChCl e ác. Tartárico) foi o extrato que teve maior teor de CFT, e, o C-DES1 1,0 kGy (composto por ChCl e propilenoglicol) elaborado com o epicarpo irradiado destacou-se por ter a maior atividade antioxidante, por DPPH. Nestes DES citados, a aplicação de radiação gama nas doses de 0,5 e 1kGy, pode ter contribuído para tal resultado.

Estudo feito por Madureira *et al.* (2018) em resíduos de azeite, mostrou que, o tratamento com radiação gama melhorou em duas vezes a capacidade de extração de compostos fenólicos. A irradiação é capaz de romper as ligações químicas dos compostos bioativos, liberando compostos fenólicos solúveis de baixo peso molecular e aumentando esses compostos com potencial antioxidante (ADAMO *et al.*, 2004).

Vieira *et al.* (2009) analisou o epicarpo de seis cultivares de maçã e o teor de CFT variou de 132,93 mg GAE /100g e massa fresca da variedade *Galaxy* à 269,76 mg GAE /100g de massa fresca da variedade Imperatriz. Este mesmo estudo, avaliou também a atividade antioxidante pelo método de ABTS, sendo que os valores variaram de 335,15  $\mu\text{mol TEAC} /100\text{g}$  de massa fresca da variedade *Fuji Suprema* à 739,85  $\mu\text{mol TEAC } 100 \text{ g}^{-1}$  da variedade Imperatriz.

Carbone *et al.* (2011) encontrou valores mais baixos para atividade antioxidante por DPPH e CFT em epicarpo de maçã. O conteúdo fenólico total foi de 1,66 mg CTE/g de peso fresco e a atividade antioxidante de 19,72 mg EC50/g de peso fresco, em extratos aquosos. Alberti (2014) analisou o epicarpo, mesocarpo e endocarpo de maçãs *Fuji* nos estádios de maturação, pré-maturação e senescência. No estágio maduro, o teor Fenóis Totais no epicarpo foi de 2538,97mg/kg em base úmida, e a atividade antioxidante por DPPH e ABTS foram 6538,05  $\mu\text{molTE/kg}$  e 8677,43  $\mu\text{molTE/kg}$ , respectivamente.

Por outro lado, a temperatura influenciou significativamente o teor de CFT (Tabela 12) e a atividade antioxidante (Tabela 11) dos extratos analisados, podendo ser vista a diminuição a medida que a temperatura se eleva. Estes resultados apontam que estes compostos bioativos podem ser instáveis e sensíveis quando expostos a temperaturas elevadas.

Estudos já demonstraram que a aplicação de altas temperaturas em frutas e vegetais reduz o conteúdo de seus compostos bioativos e do nível de atividade

antioxidante (BUSHRA *et al.*, 2008; CISSE *et al.*, 2009; FERRACANE *et al.*, 2008; JIMENEZ-MONTRAL *et al.*, 2009; ARANCIBIA-AVILA *et al.* 2012).

Estudo feito por Zheng *et al.*, (2022) analisou extratos de farelo de milho de raposa, elaborados com DES a base de betaína e glicerol (proporção de 1:2). O teor de CFT aumentou com a elevação da temperatura de extração, antes de atingir um máximo em 60°C e diminuir ligeiramente após este ponto. Os autores destacam que, o aumento da temperatura melhorou a solubilidade dos polifenóis no DES, acelerando o processo de transferência de massa dos polifenóis das células vegetais. No entanto, os polifenóis apresentaram certa instabilidade térmica o conteúdo diminuiu ligeiramente a 70°C.

É importante destacar que, os dois DES utilizados no trabalho foram capazes de extrair significativamente os CFT, além de obterem potencial antioxidante. Nesse sentido, a aplicação de radiação também pode ter influenciado neste efeito, mostrando que as duas tecnologias poderiam ser aplicadas na indústria de alimentos.

Tabela 11: Atividade antioxidante pelo método de DPPH (expresso umol ET/g peso seco) nas amostras expostas à temperatura de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C.

Extrato	Co	Cf 60°C	Cf 70°C	Cf 80°C	Cf 90°C
DES 1 (0 kGy)	2154,94 <sup>Ka</sup> ±2,84	1348,27 <sup>Kb</sup> ±1,23	1136,54 <sup>Lc</sup> ±1,36	964,32 <sup>Ld</sup> ±1,73	754,32 <sup>Ke</sup> ±3,41
DES 1 (0,5kGy)	2193,38 <sup>Ja</sup> ±1,72	1497,75 <sup>Fb</sup> ±3,73	1146,35 <sup>Jc</sup> ±1,74	978,43 <sup>Jd</sup> ±2,36	773,47 <sup>Je</sup> ±2,63
DES 1 (1kGy)	2126,34 <sup>La</sup> ±0,75	1374,15 <sup>Jb</sup> ±1,56	1141,15 <sup>Kc</sup> ±1,27	971,25 <sup>Kd</sup> ±4,21	736,85 <sup>Le</sup> ±1,34
DES 2 (0kGy)	2205,52 <sup>Ia</sup> ±1,24	1423,52 <sup>Ib</sup> ±1,24	1289,65 <sup>Hc</sup> ±1,61	1015,36 <sup>Ild</sup> ±3,69	875,21 <sup>He</sup> ±1,96
DES 2 (0,5kGy)	2275,52 <sup>Ga</sup> ±3,58	1563,21 <sup>Cb</sup> ±2,03	1296,41 <sup>Gc</sup> ±2,54	1022,41 <sup>Gd</sup> ±1,54	898,32 <sup>Ee</sup> ±0,65
DES 2 (1kGy)	2217,25 <sup>Ha</sup> ±2,65	1489,63 <sup>Gb</sup> ±1,54	1276,32 <sup>Ic</sup> ±2,36	1019,32 <sup>Hd</sup> ±2,64	863,69 <sup>Ie</sup> ±1,47
EtOH (0kGy)	561,46 <sup>Ra</sup> ±1,21	143,23 <sup>Pb</sup> ±2,07	121,36 <sup>Qc</sup> ±1,15	104,32 <sup>Qd</sup> ±1,73	81,23 <sup>PQe</sup> ±1,56
EtOH (0,5kGy)	621,52 <sup>Pa</sup> ±0,87	156,15 <sup>Ob</sup> ±1,45	125,14 <sup>Pc</sup> ±1,97	108,64 <sup>Pd</sup> ±2,15	82,45 <sup>Pe</sup> ±2,25
EtOH (1kGy)	602,35 <sup>Qa</sup> ±4,56	156,23 <sup>Ob</sup> ±3,25	122,39 <sup>Qc</sup> ±2,36	105,69 <sup>Qd</sup> ±3,47	80,57 <sup>Qe</sup> ±1,47
C-DES 1 (0kGy)	2759,72 <sup>Ca</sup> ±3,45	1489,36 <sup>Gb</sup> ±3,15	1375,63 <sup>Dc</sup> ±3,74	1236,47 <sup>Bd</sup> ±2,56	971,41 <sup>Ce</sup> ±3,41
C-DES 1 (0,5kGy)	2835,20 <sup>Ba</sup> ±1,63	1547,23 <sup>Db</sup> ±2,42	1489,41 <sup>Ac</sup> ±3,24	1245,87 <sup>Ad</sup> ±3,01	986,25 <sup>Ae</sup> ±3,04
C-DES 1 (1kGy)	2892,40 <sup>Aa</sup> ±2,57	1465,35 <sup>Hb</sup> ±1,27	1389,23 <sup>Cc</sup> ±2,61	1207,15 <sup>Cd</sup> ±2,74	974,36 <sup>Be</sup> ±0,97
C-DES 2 (0kGy)	2560,12 <sup>Fa</sup> ±0,79	1533,65 <sup>Eb</sup> ±1,58	1345,69 <sup>Fc</sup> ±2,47	1115,36 <sup>Ed</sup> ±1,63	896,36 <sup>Fe</sup> ±1,18
C-DES 2 (0,5kGy)	2654,42 <sup>Da</sup> ±4,32	1642,74 <sup>Ab</sup> ±1,18	1427,32 <sup>Bc</sup> ±1,58	1119,58 <sup>Dd</sup> ±1,05	915,41 <sup>De</sup> ±1,01
C-DES 2 (1kGy)	2615,27 <sup>Ea</sup> ±3,65	1569,68 <sup>Bb</sup> ±2,34	1365,15 <sup>Ec</sup> ±1,46	1112,59 <sup>Fd</sup> ±0,74	894,23 <sup>Ge</sup> ±2,43
C- EtOH (0kGy)	1691,74 <sup>Oa</sup> ±2,31	1005,36 <sup>Nb</sup> ±1,98	904,64 <sup>Oc</sup> ±1,36	703,54 <sup>Od</sup> ±2,34	525,32 <sup>Ne</sup> ±3,25
C- EtOH (0,5kGy)	1741,25 <sup>Na</sup> ±2,54	1026,41 <sup>Lb</sup> ±1,54	915,41 <sup>Mc</sup> ±2,31	711,41 <sup>Md</sup> ±2,25	533,41 <sup>Me</sup> ±2,15
C- EtOH (1kGy)	1796,32 <sup>Ma</sup> ±6,52	1015,18 <sup>Mb</sup> ±1,12	910,11 <sup>Nc</sup> ±0,98	708,69 <sup>Nd</sup> ±2,47	515,56 <sup>Oe</sup> ±2,63

Nota: Co= Concentração Inicial; Cf= Concentração final em cada temperatura. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final de cada temperatura.

Tabela 12: Concentração de Compostos Fenólicos Totais (CFT) (expresso em mg/g de massa seca) nas amostras expostas à temperatura de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C.

Extratos	Co	Cf 60°C	Cf 70°C	Cf 80°C	Cf 90°C
DES 1 (0 kGy)	5370,44 <sup>Ha</sup> ±217,21	4027,93 <sup>Ib</sup> ±45,69	3732,30 <sup>Ic</sup> ±56,02	3129,35 <sup>Ed</sup> ±71,01	2555,90 <sup>De</sup> ±224,57
DES 1 (0,5kGy)	5823,40 <sup>Ga</sup> ±215,63	4264,66 <sup>Hb</sup> ±84,39	3936,37 <sup>Hc</sup> ±43,69	3152,94 <sup>Ed</sup> ±95,13	2635,10 <sup>De</sup> ±172,32
DES 1 (1kGy)	4451,03 <sup>Ia</sup> ±376,22	3728,96 <sup>Ib</sup> ±69,85	3426,25 <sup>Kb</sup> ±74,51	2879,77 <sup>Fc</sup> ±163,73	2156,92 <sup>Ed</sup> ±101,90
DES 2 (0kGy)	6183,19 <sup>Fa</sup> ±111,31	5047,46 <sup>Eb</sup> ±42,25	4377,78 <sup>Ec</sup> ±41,75	3923,85 <sup>Cd</sup> ±76,88	3055,67 <sup>Bc</sup> ±95,98
DES 2 (0,5kGy)	8848,38 <sup>Aa</sup> ±294,82	5398,94 <sup>Db</sup> ±68,96	4587,07 <sup>Dc</sup> ±50,39	4048,13 <sup>Bc</sup> ±66,59	3166,39 <sup>Ab</sup> ±62,33
DES 2 (1kGy)	7647,57 <sup>Da</sup> ±362,98	4634,06 <sup>Fb</sup> ±48,05	4082,72 <sup>FG</sup> ±48,17	2693,01 <sup>GH</sup> ±116,82	2150,12 <sup>Ee</sup> ±97,34
EtOH (0kGy)	165,44 <sup>Ka</sup> ±11,78	117,25 <sup>Mb</sup> ±2,42	113,14 <sup>Ob</sup> ±1,50	94,07 <sup>Kc</sup> ±1,03	76,05 <sup>Hd</sup> ±2,06
EtOH (0,5kGy)	227,93 <sup>Ka</sup> ±11,57	133,42 <sup>Mb</sup> ±2,63	121,94 <sup>Oc</sup> ±0,36	95,08 <sup>Kc</sup> ±1,08	84,62 <sup>Hc</sup> ±0,69
EtOH (1kGy)	120,72 <sup>Ka</sup> ±7,71	99,11 <sup>Mb</sup> ±2,04	95,69 <sup>Obc</sup> ±1,95	90,12 <sup>Kc</sup> ±0,84	61,79 <sup>Hd</sup> ±1,47
C-DES 1 (0kGy)	5179,68 <sup>Ha</sup> ±279,15	4529,70 <sup>Gb</sup> ±93,27	4031,62 <sup>GH</sup> ±59,68	3246,28 <sup>Ed</sup> ±202,90	2292,87 <sup>Ee</sup> ±158,88
C-DES 1 (0,5kGy)	6581,56 <sup>Ea</sup> ±287,91	4730,11 <sup>Fb</sup> ±69,96	4182,78 <sup>Fc</sup> ±50,24	3590,40 <sup>Dd</sup> ±43,27	2598,61 <sup>De</sup> ±120,42
C-DES 1 (1kGy)	5960,83 <sup>Ga</sup> ±230,72	3997,42 <sup>Ib</sup> ±27,96	3586,24 <sup>Ic</sup> ±66,46	2793,32 <sup>FG</sup> ±143,37	1643,37 <sup>Ge</sup> ±141,61
C-DES 2 (0kGy)	8108,02 <sup>Ca</sup> ±59,06	6050,99 <sup>Bb</sup> ±56,95	5165,24 <sup>Bc</sup> ±135,91	4120,19 <sup>Bd</sup> ±95,99	2940,06 <sup>Ce</sup> ±75,52
C-DES 2 (0,5kGy)	8536,12 <sup>Ba</sup> ±83,85	6416,75 <sup>Ab</sup> ±147,87	5861,15 <sup>Ac</sup> ±109,70	4413,96 <sup>Ad</sup> ±85,52	3300,57 <sup>Ae</sup> ±128,27
C-DES 2 (1kGy)	8014,12 <sup>Ca</sup> ±71,12	5673,29 <sup>Cb</sup> ±147,77	4877,77 <sup>Cc</sup> ±127,59	3899,11 <sup>Cd</sup> ±138,50	2654,89 <sup>De</sup> ±65
C- EtOH (0kGy)	4141,79 <sup>Ja</sup> ±91,82	3077,02 <sup>Lb</sup> ±69,55	3024,50 <sup>Mb</sup> ±38,86	2419,29 <sup>Ic</sup> ±134,46	1921,87 <sup>Fd</sup> ±44,67
C- EtOH (0,5kGy)	4517,16 <sup>Ia</sup> ±37,61	3295,07 <sup>Kb</sup> ±52,99	3231,88 <sup>Lb</sup> ±76,89	2594,87 <sup>Hc</sup> ±139,26	1944,47 <sup>Fd</sup> ±108,76
C- EtOH (1kGy)	4355,51 <sup>Ia</sup> ±52,79	2997,38 <sup>Lb</sup> ±40,24	2749,14 <sup>Nc</sup> ±153,39	2112,16 <sup>Jd</sup> ±90,86	1527,64 <sup>Ge</sup> ±102,73

Nota: Co= Concentração Inicial; Cf= Concentração final em cada temperatura. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final de cada temperatura.

### 5.3.3 Efeito da Luz na Estabilidade dos Extratos Irradiados

É amplamente conhecido o fato que, alimentos ricos em antocianinas muitas vezes sofrem descoloração quando armazenados em um ambiente sem proteção da luz. Este fato revela a sensibilidade e a degradação ou fotodegradação induzida pela luz nas antocianinas. Estudos mostram que, a taxa de degradação das antocianinas depende da fonte de luz, da intensidade e tempo de irradiação. Em termos de fontes de luz, a maior fotodegradação das antocianinas ocorre com luz ultravioleta, seguida de fluorescência e luz natural (HE *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2016; QUAN *et al.*, 2019).

Pode-se observar que os extratos irradiados foram mais susceptíveis a luz dos que os extratos feitos com o epicarpo irradiado (Tabela 13). Sendo que o teor de AMT ao final do experimento chegaram próximas à zero (Tabela 14). Os extratos feitos com o epicarpo irradiado tiveram queda de pouco mais da metade da concentração de AMT. A maior estabilidade vista nestes extratos pode ser atribuída à formação do DES, sem que houvesse a ressuspensão com água, tornando a rede de moléculas mais forte. Em todos os extratos a maior queda de antocianinas foi no período inicial de três horas de exposição à luz. Com o passar do tempo este declínio não foi de maneira exponencial.

O mecanismo que explica a fotodegradação das antocianinas ainda não está bem estabelecido, e existem diferentes visões ou suposições propostas sobre este tópico. Primeiramente, foi relatado um processo conjunto de hidrólise/clivagem, no qual as antocianinas, como fotossensibilizantes, absorveram energia da luz para formar um estado excitado por fotossensibilização. Em seguida, as antocianinas excitadas hidrolisaram na posição C-4 para formar um aduto C-4, que foi posteriormente hidrolisado na posição C-2 e sofreu abertura do anel para obtenção de uma 4-OH-chalcona. A 4-OH chalcona resultante clivou na ligação com C-2 e C-3 via cisão homolítica e finalmente resultou nos mesmos produtos da degradação térmica, como 2,4,6-trihidroxibenzaldeído e ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (FURTADO *et al.*, 1993).

Um segundo mecanismo foi proposto, através de uma via de auto-oxidação na qual as antocianinas foram clivadas em radicais fenoxi, centrados em oxigênio e centrados em carbono por uma reação de desprotonação (GERARD *et al.*, 2019). Quando esses radicais foram expostos ao oxigênio, eles reagiram com moléculas de oxigênio para gerar radicais peroxil, melhorando assim a capacidade de oxidar

antocianinas. Além disso, a luz pode induzir a degradação de antocianinas pela transferência de antocianinas diaciladas em antocianinas monoaciladas. A estabilidade deste último foi muito inferior à do primeiro (SONG *et al.*, 2013).

Tabela 13: Efeito da radiação gama na concentração de cianidina-3-galactosídeo (expresso em mg/g de cianidina-3-glicosídeo) em extratos expostos a luz.

Extrato	Co	C24h	C72h	Cf
DES 1 (0 kGy)	21,93 <sup>Na</sup> ±0,16	14,31 <sup>Fb</sup> ±0,62	7,25 <sup>Ec</sup> ±0,28	4,25 <sup>Gd</sup> ±0,12
DES 1 (0,5kGy)	22,71 <sup>Ma</sup> ±0,31	15,27 <sup>Fb</sup> ±0,34	8,63 <sup>Ec</sup> ±0,14	5,62 <sup>Ed</sup> ±0,52
DES 1 (1kGy)	14,63 <sup>Oa</sup> ±0,27	15,04 <sup>Fa</sup> ±0,41	7,74 <sup>Eb</sup> ±0,22	4,78 <sup>FGc</sup> ± 0,32
DES 2 (0kGy)	33,58 <sup>Da</sup> ±0,15	18,23 <sup>Eb</sup> ±0,23	9,44 <sup>Dc</sup> ±0,18	5,32 <sup>Fd</sup> ±0,21
DES 2 (0,5kGy)	28,47 <sup>Ha</sup> ±0,42	19,65 <sup>Db</sup> ±0,43	10,25 <sup>Dc</sup> ±0,32	6,21 <sup>Ed</sup> ±0,14
DES 2 (1kGy)	23,36 <sup>La</sup> ±0,23	18,64 <sup>Eb</sup> ±0,31	9,76 <sup>Dc</sup> ±0,18	5,91 <sup>Ed</sup> ±0,31
EtOH (0kGy)	3,02 <sup>Pa</sup> ±0,29	1,02 <sup>Gb</sup> ±0,46	<lod	<lod
EtOH (0,5kGy)	2,01 <sup>Qa</sup> ±0,31	1,27 <sup>Gb</sup> ±0,32	<lod	<lod
EtOH (1kGy)	1,53 <sup>Ra</sup> ±0,22	0,83 <sup>Gb</sup> ±0,28	<lod	<lod
C-DES 1 (0kGy)	28,16 <sup>Ja</sup> ±0,15	22,36 <sup>Cb</sup> ±0,24	17,74 <sup>Bc</sup> ±0,15	14,65 <sup>Cd</sup> ±0,26
C-DES 1 (0,5kGy)	27,12 <sup>Ja</sup> ±0,18	23,41 <sup>Cb</sup> ±0,18	18,27 <sup>Bc</sup> ±0,18	15,87 <sup>Bd</sup> ±0,18
C-DES 1 (1kGy)	23,98 <sup>Ka</sup> ±0,34	22,76 <sup>Cb</sup> ±0,28	17,36 <sup>Bc</sup> ±0,11	14,96 <sup>Cd</sup> ±0,32
C-DES 2 (0kGy)	46,35 <sup>Ba</sup> ±0,32	32,41 <sup>Bb</sup> ±0,17	28,01 <sup>Ac</sup> ±0,08	26,32 <sup>Ad</sup> ±0,14
C-DES 2 (0,5kGy)	49,59 <sup>Aa</sup> ±0,45	33,69 <sup>Ab</sup> ±0,02	28,41 <sup>Ac</sup> ±0,35	27,41 <sup>Ad</sup> ±0,34
C-DES 2 (1kGy)	44,80 <sup>Ca</sup> ±0,26	32,45 <sup>Bb</sup> ±0,19	27,79 <sup>Ac</sup> ±0,31	26,54 <sup>Ad</sup> ±0,09
C- EtOH (0kGy)	33,28 <sup>Ea</sup> ±0,08	18,23 <sup>Eb</sup> ±0,21	15,56 <sup>Cc</sup> ±0,32	14,63 <sup>Cd</sup> ±0,34
C- EtOH (0,5kGy)	29,98 <sup>Fa</sup> ±0,24	19,04 <sup>Eb</sup> ±0,32	16,23 <sup>Cc</sup> ±0,21	14,87 <sup>Cd</sup> ±0,31
C- EtOH (1kGy)	29,27 <sup>Ga</sup> ±0,03	18,74 <sup>Eb</sup> ±0,14	15,34 <sup>Cc</sup> ±0,54	13,62 <sup>Dd</sup> ±0,17

Nota: Co= Concentração Inicial; C24h= Concentração de AMT em 24 horas; C72h= Concentração de AMT em 72 horas; Cf= Concentração final. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final de cada temperatura.

Tabela 14: Concentração de AMT (expressos em mg/g cianidina-3-glicosídeo de massa seca) expostas a luz.

Tempo (h)	Extrato Irrradiado								
	Des 1 (0,0 kGy)	Des 1 (0,5 kGy)	Des 1 (1,0 kGy)	Des 2 (0,0 kGy)	Des 2 (0,5 kGy)	Des 2 (1,0 kGy)	EtOH (0,0 kGy)	EtOH (0,5 kGy)	EtOH (1,0 kGy)
0	19,52 <sup>a</sup> ±0,12	21,73 <sup>a</sup> ±0,16	21,89 <sup>a</sup> ±0,52	30,59 <sup>a</sup> ±0,26	35,29 <sup>a</sup> ±0,39	35,38 <sup>a</sup> ±0,23	9,11 <sup>a</sup> ±0,72	6,76 <sup>a</sup> ±0,30	7,23 <sup>a</sup> ±0,70
3	18,22 <sup>b</sup> ±0,54	11,45 <sup>b</sup> ±1,41	10,32 <sup>b</sup> ±1,67	17,98 <sup>b</sup> ±0,49	14,25 <sup>b</sup> ±1,34	13,87 <sup>b</sup> ±0,32	6,85 <sup>b</sup> ±0,95	2,24 <sup>b</sup> ±0,21	2,46 <sup>b</sup> ±0,16
6	15,78 <sup>c</sup> ±0,99	13,30 <sup>c</sup> ±0,95	12,08 <sup>c</sup> ±0,18	16,92 <sup>b</sup> ±0,50	11,67 <sup>c</sup> ±0,16	9,46 <sup>c</sup> ±0,65	6,71 <sup>b</sup> ±0,89	2,08 <sup>b</sup> ±0,03	2,37 <sup>b</sup> ±0,27
12	7,35 <sup>d</sup> ±0,05	7,62 <sup>d</sup> ±0,23	6,90 <sup>d</sup> ±0,05	13,61 <sup>c</sup> ±0,60	11,77 <sup>c</sup> ±0,80	7,58 <sup>d</sup> ±0,91	2,37 <sup>c</sup> ±0,42	2,09 <sup>b</sup> ±0,02	2,23 <sup>b</sup> ±0,21
24	6,13 <sup>e</sup> ±0,72	5,64 <sup>e</sup> ±0,32	4,33 <sup>e</sup> ±0,36	8,76 <sup>d</sup> ±1,67	7,61 <sup>d</sup> ±0,40	7,04 <sup>d</sup> ±0,22	1,16 <sup>d</sup> ±0,62	1,01 <sup>c</sup> ±0,06	1,10 <sup>c</sup> ±0,03
36	5,27 <sup>e,f</sup> ±0,04	5,38 <sup>e</sup> ±0,08	3,60 <sup>e,f</sup> ±0,19	7,79 <sup>d,e</sup> ±0,14	7,37 <sup>d</sup> ±0,50	6,17 <sup>e</sup> ±1,03	0,83 <sup>d</sup> ±0,18	0,93 <sup>c</sup> ±0,06	0,87 <sup>c,d</sup> ±0,13
48	3,92 <sup>h,g</sup> ±0,23	4,87 <sup>e</sup> ±0,18	2,71 <sup>f,g</sup> ±0,18	6,96 <sup>e</sup> ±0,80	4,89 <sup>e</sup> ±0,05	3,81 <sup>f</sup> ±0,17	0,00 <sup>e</sup> ±0	0,00 <sup>d</sup> ±0	0,56 <sup>c,d</sup> ±0,45
60	4,62 <sup>g,f</sup> ±0,68	4,62 <sup>e</sup> ±0,34	3,03 <sup>f,g</sup> ±0,02	4,98 <sup>f</sup> ±0,03	3,75 <sup>f</sup> ±0,01	3,39 <sup>f</sup> ±0,38	0,00 <sup>e</sup> ±0	0,00 <sup>d</sup> ±0	0,98 <sup>d</sup> ±0,15
72	2,93 <sup>h,i</sup> ±0,86	4,69 <sup>e</sup> ±1,17	2,80 <sup>f,g</sup> ±0,18	2,80 <sup>g</sup> ±0,43	2,66 <sup>g</sup> ±0,08	1,77 <sup>g</sup> ±0,16	0,00 <sup>e</sup> ±0	0,00 <sup>d</sup> ±0	0,00 <sup>e</sup> ±0
84	2,03 <sup>i</sup> ±0,95	2,98 <sup>f</sup> ±0,27	2,44 <sup>g</sup> ±0,00	1,62 <sup>h</sup> ±0,45	1,18 <sup>h</sup> ±0,36	1,27 <sup>g</sup> ±0,09	0,00 <sup>e</sup> ±0	0,00 <sup>d</sup> ±0	0,00 <sup>e</sup> ±0
96	0,76 <sup>k</sup> ±0,07	0,60 <sup>g</sup> ±0,18	0,56 <sup>h</sup> ±0,20	0,46 <sup>i</sup> ±0,01	0,33 <sup>h</sup> ±0,12	0,41 <sup>h</sup> ±0,05	0,00 <sup>e</sup> ±0	0,00 <sup>d</sup> ±0	0,00 <sup>e</sup> ±0
Epicarpo Irrradiado									
	C-Des1 (0kGy)	C-Des1 (0,5kGy)	C-Des1 (1kGy)	C-Des2 (0kGy)	C-Des2 (0,5kGy)	C-Des2 (1kGy)	C-EtOH (0kGy)	C-EtOH (0,5kGy)	C-EtOH (1kGy)
0	24,42 <sup>a</sup> ±0,36	26,57 <sup>a</sup> ±0,35	28,83 <sup>a</sup> ±0,53	52,28 <sup>a</sup> ±0,03	59,36 <sup>a</sup> ±0,30	54,71 <sup>a</sup> ±0,28	34,42 <sup>a</sup> ±0,25	37,12 <sup>a</sup> ±0,55	35,59 <sup>a</sup> ±0,37
3	22,97 <sup>b</sup> ±0,56	20,96 <sup>b</sup> ±0,60	23,18 <sup>b</sup> ±0,28	25,95 <sup>b</sup> ±0,80	25,88 <sup>b</sup> ±0,59	23,76 <sup>b</sup> ±0,26	25,61 <sup>b</sup> ±0,49	22,90 <sup>b</sup> ±0,60	23,63 <sup>b</sup> ±0,48
6	20,67 <sup>c</sup> ±1,14	19,40 <sup>c</sup> ±0,76	22,62 <sup>b</sup> ±0,26	25,19 <sup>b</sup> ±0,21	23,17 <sup>c</sup> ±0,39	22,79 <sup>b</sup> ±0,01	23,70 <sup>c</sup> ±0,06	20,61 <sup>c</sup> ±0,24	22,59 <sup>c</sup> ±0,47
12	18,61 <sup>d</sup> ±0,11	18,80 <sup>c</sup> ±0,04	19,54 <sup>c</sup> ±0,75	23,84 <sup>c</sup> ±0,59	21,83 <sup>d</sup> ±0,07	21,05 <sup>c</sup> ±0,51	21,52 <sup>d</sup> ±0,42	19,66 <sup>c</sup> ±0,10	20,74 <sup>d</sup> ±0,33
24	17,43 <sup>e</sup> ±0,48	17,43 <sup>d</sup> ±0,42	18,33 <sup>d</sup> ±0,10	21,31 <sup>d</sup> ±0,58	21,57 <sup>d</sup> ±0,32	19,93 <sup>d</sup> ±0,73	20,84 <sup>d</sup> ±0,48	17,85 <sup>d</sup> ±0,12	17,95 <sup>e</sup> ±0,45
36	17,05 <sup>e</sup> ±0,05	16,85 <sup>d</sup> ±0,41	17,94 <sup>d,e</sup> ±0,58	19,04 <sup>e</sup> ±0,59	19,76 <sup>e</sup> ±0,32	18,65 <sup>e</sup> ±0,45	19,30 <sup>e</sup> ±0,20	16,53 <sup>e</sup> ±0,93	17,23 <sup>e</sup> ±0,06
48	17,10 <sup>e</sup> ±0,15	15,85 <sup>e</sup> ±0,90	17,69 <sup>d,e</sup> ±0,22	18,82 <sup>e</sup> ±0,54	18,02 <sup>f</sup> ±0,52	17,40 <sup>f</sup> ±0,90	18,67 <sup>e</sup> ±0,42	15,69 <sup>ef</sup> ±0,60	16,06 <sup>f</sup> ±0,57
60	17,36 <sup>e</sup> ±0,11	14,86 <sup>f</sup> ±0,64	17,50 <sup>d,e</sup> ±0,52	18,58 <sup>e</sup> ±0,13	17,90 <sup>f</sup> ±0,30	15,05 <sup>g</sup> ±0,85	17,47 <sup>f</sup> ±0,42	14,94 <sup>f</sup> ±0,97	14,91 <sup>g</sup> ±0,29
72	15,95 <sup>f</sup> ±0,58	13,94 <sup>g</sup> ±0,16	17,23 <sup>e</sup> ±0,87	15,07 <sup>f</sup> ±0,25	16,85 <sup>g</sup> ±0,35	14,65 <sup>g</sup> ±0,55	16,99 <sup>f</sup> ±0,95	13,00 <sup>g</sup> ±0,50	14,65 <sup>g</sup> ±0,45
84	14,63 <sup>g</sup> ±1,07	13,47 <sup>g</sup> ±0,30	14,90 <sup>f</sup> ±0,34	13,23 <sup>g</sup> ±0,98	14,76 <sup>h</sup> ±0,44	13,01 <sup>h</sup> ±0,31	15,19 <sup>g</sup> ±0,31	12,43 <sup>g,h</sup> ±0,58	13,74 <sup>h</sup> ±0,76
96	13,86 <sup>g</sup> ±0,81	13,04 <sup>g</sup> ±0,60	13,81 <sup>g</sup> ±0,40	13,10 <sup>g</sup> ±0,50	14,60 <sup>h</sup> ±0,50	12,20 <sup>h</sup> ±0,75	14,64 <sup>g</sup> ±0,54	11,50 <sup>h</sup> ±0,10	13,15 <sup>h</sup> ±0,05

Nota: Letras diferentes entre as colunas significam diferença estatística a cada tempo.



Tabela 15: Concentração de CFT (expresso em mg/g GAE de peso seco) no início e fim da cinética da luz.

Extrato	Co	Cf
DES 1 (0,0 kGy)	5370,44 <sup>Ha</sup> ± 217,21	4607,86 <sup>lb</sup> ± 45,86
DES 1 (0,5 kGy)	5823,40 <sup>Ga</sup> ± 215,63	4787,28 <sup>Hb</sup> ± 73,05
DES 1 (1,0 kGy)	4451,03 <sup>la</sup> ± 376,22	3924,83 <sup>Kb</sup> ± 62,38
DES 2 (0,0 kGy)	6183,19 <sup>Fa</sup> ± 111,31	5601,22 <sup>Eb</sup> ± 50,79
DES 2 (0,5 kGy)	8848,38 <sup>Aa</sup> ± 294,82	5935,11 <sup>Db</sup> ± 85,49
DES 2 (1,0 kGy)	7647,57 <sup>Da</sup> ± 362,98	5183,71 <sup>Fb</sup> ± 83,08
EtOH (0,0 kGy)	165,44 <sup>Ka</sup> ± 11,78	132,91 <sup>Ob</sup> ± 8,35
EtOH (0,5 kGy)	227,93 <sup>Ka</sup> ± 11,57	159,10 <sup>Ob</sup> ± 0,31
EtOH (1,0 kGy)	120,72 <sup>Ka</sup> ± 7,71	109,34 <sup>Ob</sup> ± 1,02
C-DES 1 (0,0 kGy)	5179,68 <sup>Ha</sup> ± 279,15	4713,19 <sup>Hb</sup> ± 77,63
C-DES 1 (0,5 kGy)	6581,56 <sup>Ea</sup> ± 287,91	5003,62 <sup>Gb</sup> ± 36,37
C-DES 1 (1,0 kGy)	5960,83 <sup>Ga</sup> ± 230,72	4230,27 <sup>jb</sup> ± 60,51
C-DES 2 (0,0 kGy)	8108,02 <sup>Ca</sup> ± 59,06	6499,48 <sup>Bb</sup> ± 20,74
C-DES 2 (0,5 kGy)	8536,12 <sup>Ba</sup> ± 83,85	6812,48 <sup>Ab</sup> ± 91,79
C-DES 2 (1,0 kGy)	8014,12 <sup>Ca</sup> ± 71,12	6123,11 <sup>Cb</sup> ± 75,97
C- EtOH (0,0 kGy)	4141,79 <sup>Ja</sup> ± 91,82	3184,73 <sup>Mb</sup> ± 58,20
C- EtOH (0,5 kGy)	4517,16 <sup>la</sup> ± 37,61	3490,08 <sup>Lb</sup> ± 32,02
C- EtOH (1,0 kGy)	4355,51 <sup>la</sup> ± 52,79	3070,49 <sup>Nb</sup> ± 54,13

Nota: Co= Concentração Inicial; Cf= Concentração final. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final.

Tabela 16: Capacidade antioxidante pelo método de DPPH (expresso em mg/g TE de peso seco) no início e fim da cinética da luz.

Extrato	Co	Cf
DES 1 (0 kGy)	2154,94 <sup>Ka</sup> ± 2,84	1918,27 <sup>Kb</sup> ± 1,53
DES 1 (0,5kGy)	2193,38 <sup>Ja</sup> ± 1,72	2149,78 <sup>Fb</sup> ± 3,65
DES 1 (1kGy)	2126,34 <sup>La</sup> ± 0,75	2036,79 <sup>Hb</sup> ± 2,57
DES 2 (0kGy)	2205,52 <sup>la</sup> ± 1,24	1960,85 <sup>lb</sup> ± 0,47
DES 2 (0,5kGy)	2275,52 <sup>Ga</sup> ± 3,58	2023,20 <sup>lb</sup> ± 2,61
DES 2 (1kGy)	2217,25 <sup>Ha</sup> ± 2,65	2102,32 <sup>Gb</sup> ± 1,58
EtOH (0kGy)	561,46 <sup>Ra</sup> ± 1,21	323,87 <sup>Qb</sup> ± 1,97
EtOH (0,5kGy)	621,52 <sup>Pa</sup> ± 0,87	456,02 <sup>Pb</sup> ± 3,39
EtOH (1kGy)	602,35 <sup>Qa</sup> ± 4,56	479,69 <sup>Ob</sup> ± 2,04
C-DES 1 (0kGy)	2759,72 <sup>Ca</sup> ± 3,45	2524,42 <sup>Cb</sup> ± 3,67
C-DES 1 (0,5kGy)	2835,20 <sup>Ba</sup> ± 1,63	2651,89 <sup>Bb</sup> ± 3,60
C-DES 1 (1kGy)	2892,40 <sup>Aa</sup> ± 2,57	2669,24 <sup>Ab</sup> ± 2,33
C-DES 2 (0kGy)	2560,12 <sup>Fa</sup> ± 0,79	2148,37 <sup>Fb</sup> ± 4,29
C-DES 2 (0,5kGy)	2654,42 <sup>Da</sup> ± 4,32	2427,75 <sup>Eb</sup> ± 1,64
C-DES 2 (1kGy)	2615,27 <sup>Ea</sup> ± 3,65	2446,50 <sup>Db</sup> ± 3,21
C- EtOH (0kGy)	1691,74 <sup>Oa</sup> ± 2,31	1323,14 <sup>Nb</sup> ± 3,47
C- EtOH (0,5kGy)	1741,25 <sup>Na</sup> ± 2,54	1658,36 <sup>Lb</sup> ± 5,24
C- EtOH (1kGy)	1796,32 <sup>Ma</sup> ± 6,52	1620,61 <sup>Mb</sup> ± 0,68

Nota: Co= Concentração Inicial; Cf= Concentração final. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos; Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre concentração inicial e final

Ao analisar CFT e atividade antioxidante pelo método de DPPH, também pode ser visto uma diferença significativa da concentração inicial e final, em todos os extratos. Este resultado, já era previsto, pois com a diminuição do teor de AMT, conseqüentemente a atividade antioxidante e os CFT também seguiriam o mesmo caminho.

Uma redução acentuada é verificada nos extratos irradiados e isto, pode estar relacionado com a ressuspensão dos extratos com água. Rocha-Parra *et al.* (2016) descobriram que a estabilidade de alguns polifenóis (malvidin-3-glicosídeo, catequina e epicatequina) diminuíram à medida que a atividade de água do extrato aumentou. Esparza *et al.* (2020) avaliou a estabilidade de compostos em extrato de caule de uva, e observou que estes, requerem proteção contra a luz, além do controle da temperatura, para evitar sua degradação durante o armazenamento e, assim, manter sua atividade biológica.

Quando se trata de compostos fenólicos dentro de uma matriz ativa, como por exemplo, a de uma planta, sabe-se que variações na incidência de luz podem ocasionar um aumento em sua produção pela planta, devido aos diversos mecanismos através dos quais a radiação luminosa é aproveitada de maneira construtiva (GHASEMZADEH *et al.*, 2010). Contudo, com base nos resultados obtidos neste trabalho, a partir do momento em que a incidência de radiação luminosa ocorre diretamente sobre os compostos em um extrato, a situação torna-se prejudicial.

Sabe-se que compostos fenólicos são geralmente instáveis quando submetidos a elevadas temperaturas, mudanças de pH ou expostos ao oxigênio. Contudo, esses compostos também são, em sua grande maioria, fotossensíveis. A incidência de luz pode ocasionar mudanças em sua estrutura química a ponto de causar instabilidade na molécula, impossibilitando que esses compostos bioativos permaneçam estáveis quando armazenados por longos períodos de tempo (MUNIN; EDWARDS-LÉVY, 2011).

## 6 CONCLUSÃO

A aplicação de DES, como alternativa a extração convencional utilizando etanol, mostrou-se promissora na recuperação de AMT, no teor de CFT e na atividade antioxidante (DPPH) de epicarpo de maçã. Da mesma maneira, a aplicação de radiação gama nas doses de 0,5 e 1,0 kGy foram capazes de influenciar significativamente no teor de todos os parâmetros analisados. Sendo que os extratos do epicarpo irradiado apresentaram maiores valores de AMT, CFT e DPPH em comparação aos extratos irradiados.

Na análise da estabilidade, a maior degradação de antocianinas foi observada nos primeiros 30 minutos de exposição em todas as temperaturas avaliadas.. Os extratos realizados com o epicarpo irradiado, ao final das temperaturas de 60°C e 70°C, perderam menos compostos antociânicos em relação aos extratos irradiados. Porém, o mesmo não é visto nas temperaturas de 80°C e 90°C, onde no tempo final, todos os extratos apresentam queda significativa de antocianinas.

Os dados cinéticos mostraram que, a elevação da temperatura aumenta a degradação das antocianinas. O mesmo resultado foi observado na exposição dos extratos à luz, onde houve um declínio de todos os parâmetros analisados. Além disso, é importante ressaltar que, tanto os DES quanto a radiação não afetaram a degradação das antocianinas nas temperaturas analisadas.

Com base na análise e interpretação do resultado deste estudo, concluiu-se que os DES formados com cloreto de colina, propilenoglicol e ácido tartárico são excelentes alternativas aos solventes convencionais, com características biodegradáveis e ecologicamente corretos. E, a aplicação de radiação gama mostrou não ter efeitos negativos sob as amostras analisadas, e em algumas amostras, aumentou o teor de compostos bioativos.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P., CAPPER, G., DAVIES, D. L., RASHEED, R. K., TAMBYRAJAH, V.. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **The Royal Society of Chemistry**, v.0, p.70–71, 2003.
- ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D., CAPPER, G., DAVIES, D. V., RASHEED, R. K.. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p.9142–9147, 2004.
- ABBOTT, A. P.; HARRIS, R. C.; RYDER, K. S.; D'AGOSTINO, C.; GLADDEN, L. F.; MANTLE, M. D.. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. **Green Chemistry**, v.13, p.82–90, 2011.
- ABPM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE MAÇÃ. **Anuário Brasileiro da Maçã 2019**. Editora Gazeta Santa Cruz LTDA. Disponível em: <https://www.abpm.org.br/anuarios-da-maca> Acesso em: 25 fev. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Codex Alimentarius. 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388701/Codex+Alimentarius/10d276cf-99d0-47c1-80a5-14de564aa6d3>> Acesso em: 20-09-2022
- ALBERTI, A.; ZIELINSKI, A. A. F.; ZARDO, D. M.; DEMIATE, I. M.; NOGUEIRA, A.; MAFRA, L. I.. Optimization of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 149, p. 151-8, 2014.
- ALBERTI, A., SANTOS, T. P. M.; ZIELINSKI, A. A. F.; SANTOS, C. M. E.; BRAGA, C. M.; DEMIATE, I. M.; NOGUEIRA, A. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 65, p. 436-443, 2016.
- ALIGHOURCHI, H., BARZEGAR, M., ABBASI, S.. Effect of gamma irradiation on the stability of anthocyanins and shelf-life of various pomegranate juices. **Food Chemistry**, v.110, n.4, p.1036- 1040, 2008.
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food chemistry**, v.152, p.46-55, 2014.
- ALLAN, A.C.; HELLENS, R.P.; LAING, W.A. MYB transcription factors that colour our fruit. **Trends in Plant Science**, v.13, p.99–102, 2008.
- AWAD, M. A.; WAGENMAKERS, P. S.; DE JAGER, A. Effects of light on flavonoid and chlorogenic acid levels in the skin of 'Jonagold' apples. **Scientia Horticulturae**, v.88, p.289-298, 2001.
- AN, X.H.; TIAN, Y.; CHEN, K.Q.; WANG, X.F.; HAO, Y.J.. The apple WD40 protein MdTTG1 interacts with bHLH but not MYB proteins to regulate anthocyanin accumulation. **Journal of Plant Physiology**, v.169, p.710–717, 2012.
- AN, J.P.; WANG, X.F.; HAO, Y.J.. BTB/TAZ protein MdBT2 integrates multiple hormonal and environmental signals to regulate anthocyanin biosynthesis in apple. **Journal of Integrative Plant Biology** v.62, p.1643–1646, 2020.

ALONSO-SALCES, R. M.; KORTA, E.; BARRANCO, A.; BERRUETA, L. A.; GALLO, B.; VICENTE, F. Determination of polyphenolic profiles of Basque cider apple varieties using accelerated solvent extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 8, p.3761-3767, 2001.

AMEER, K.; SHAHBAZ, H. M.; KWON, J. H.. Green extraction methods for polyphenols from plant matrices and their byproducts: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.16, p.295–315, 2017.

ARBIDAR, E.; SAHARI, M. A.; MIRZAEI, H.; KASHANINEJAD, M.; MOLAEI, M.. Avaliação do efeito da irradiação gama e micro-ondas e alta temperatura nas propriedades antioxidantes do extrato de folhas de *Avicennia marina*. **Radiation Physics and Chemistry**, v.193, p.109-970, 2022.

AYED, N.; YU, H. L.; LACROIX, M. Improvement of anthocyanin yield and shelf-life extension of grape pomace by gamma irradiation. **Food Research International**, v.32, p.539-543, 1999.

BAKIRTZI, C.; TRIANTAFYLIDOU, K.; MAKRIS, D. P.. Novel lactic acid-based natural deep eutectic solvents: Efficiency in the ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from common native Greek medicinal plants. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plant**, v.3, p.120–127, 2016.

BARBA, F. J.; PARNIAKOV, O.; PEREIRA, S. A.; WIKTOR, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N.; SARAIVA, J. A.; RASO, J.; MARTIN-BELLOSO, O.; WITROWA-RAJCHERT, D.. Current applications and new opportunities for the use of pulsed electric fields in food science and industry. **Food Research International**, v.77, p.773–798, 2015.

BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A. A. F.; FERREIRA, S. R. S. Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES? **Trends Food Science and Technology**, v.90, p.133–146, 2019.

BENVENUTTI, L.; SANCHEZ-CAMARGO, A. DEL P., ZIELINSKI, A. A. F., FERREIRA, S. R. S.. NADES as potential solvents for anthocyanin and pectin extraction from *Myrciaria cauliflora* fruit by-product: In silico and experimental approaches for solvent selection. **Journal of Molecular Liquids**, v.315, 2020.

BI, X.; ZHANG, J.; CHEN, C.; ZHANG, D.; LI, P.; MA, F.. Anthocyanin contributes more to hydrogen peroxide scavenging than other phenolics in apple peel. **Food Chemistry**, v.152, p.205–209, 2014.

BONDONNO, N. P., BONDONNO, C. P., BLEKKENHORST, L. C., CONSIDINE, M. J., MAGHZAL, G., STOCKER, WOODMAN, R. J., WARD, N. C., HODGSON, J. M., CROFT, K. D.. Flavonoid-rich apple improves endothelial function in individuals at risk for cardiovascular disease: A randomized controlled clinical trial. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.62, 2018.

BONDONNO, N. P.; BONDONNO, C. P.; WARDA, N. C.; HODGSON, J. M.; CROFT, K. D.. The cardiovascular health benefits of apples: whole fruit vs. isolated compounds. **Trends in Food Science & Technology**, v.69, p.243-256, 2017.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 22, p. 25-30, 1995.

BUBALO, M. C.; VIDOVIĆ, S.; REDOVNIKOVIĆ, I. R.; JOKIĆ, S.. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. **Food and Bioproducts Processing**, v.109, p.52–73, 2018.

BURDA, S.; OLESZEK, W.; LEE, C. Y. Phenolic compounds and their changes in apple during maturation and cold storage. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p.945-948, 1990.

CAO, J.; CHEN, L.; LI, M.; CAO, F.; ZHAO, L.; SU, E.. Efficient extraction of proanthocyanidin from *Ginkgo biloba* leaves employing rationally designed deep eutectic solvent-water mixture and evaluation of the antioxidant activity. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.158, p.317–326, 2018.

CARBONE, K.; GIANNINI, B.; PICCHI, V.; SCALZO, R. L.; CECCHINI, F.. Phenolic composition and free radical scavenging activity of different apple varieties in relation to the cultivar, tissue type and storage. **Food Chemistry**, v.127, p.493–500, 2011.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. DE L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E. ; RODRÍGUEZ, J.A.; GALÁN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, v.113, p. 859–871, 2009.

CHAGNE, D.; CARLILE, C.M.; BLOND, C., VOLZ, R.; WHITWORTH, C.J.; ORAGUZIE, N.C.; CROWHURST, R.N.; ALLAN, A.C.; ESPLEY, R.V.; HELLENS, R.P.; GARDINER, S.E.. Mapping a candidate gene (MdMYB10) for red flesh and foliage colour in apple. **BMC Genomics**, v.8, p.212–222, 2007.

CHANDRASEKHAR, J.; MADHUSUDHAN, M.C.; RAGHAVARAO, K.S.M.S.. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p.615-623, 2012.

CHANIOTI, S.; TZIA, C.. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.48, p.228–239, 2018.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; MEULLEMIESTRE, A.; TURK, M.; PERINO, 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.

CHOI, Y. H.; VAN SPRONSEN, J.; DAI, Y.; VERBERNE, M.; HOLLMANN, F.; ARENDS, I. W.; VERPOORTE, R.. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? **Plant physiology**, v.156, p.1701–1705, 2011.

CICERO, A. F. G.; COLLETTI, A.. Polyphenols effect on circulating lipids and lipoproteins: From biochemistry to clinical evidence. **Current Pharmaceutical Design**, v. 24, f.2, p.178–190, 2018.

COOPER-DRIVER, G. A. Contributions of Jeffrey Harborne and co-workers to the study of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 56, p. 229–236, 2001.

CORY, H.; PASSARELLI, S.; SZETO, J.; TAMEZ, M.; MATTEI, J.. The role of polyphenols in human health and food systems: A mini-review. **Frontiers in Nutrition**, v.5, p.1-9, 2018.

- COSTA, C.; TSATSAKIS, A.; MAMOULAKIS, C.; TEODORO, M.; BRIGUGLIO, G.; CARUSO, E.; FENGA, C.. Current evidence on the effect of dietary polyphenols intake on chronic diseases. **Food and Chemical Toxicology**, v.110, p.286–299, 2017.
- CVJETKO BUBALO, M.; VIDOVIĆ, S.; RADOJČIĆ REDOVNIKOVIĆ, I.; JOKIĆ, S.. Green solvents for green technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.90, n.9, p.1631–1639, 2015.
- DACCACHE, M. A.; KOUBAA, M.; MAROUN, R. G.; SALAMEH, D.; LOUKA, N.; VOROBIEV, E. Impact of the physicochemical composition and microbial diversity in apple juice fermentation process: a review. **Molecules**, v.25, p. 1-16, 2020.
- DAI, Y.; VAN SPRONZEN, J.; WITKAMP, G. J.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H.. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, v.766, p.61–68, 2013.
- DAI, Y.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H. Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from safflower (*Carthamus tinctorius*). **Food chemistry**, v.159, p.116-121, 2014.
- DAR, J. A.; WANIA, A. A.; AHMED, M.; NAZIRA, R.; ZARGARB, S. M.; JAVAIDB, K.. Peel colour in apple (*Malus x domestica* Borkh.): An economic quality parameter in fruit Market. **Scientia Horticulturae** v.244, p.50-60, 2019.
- DENIS, M.-C.; ROY, D.; YEGANEH, P.R.; DESJARDINS, Y.; VARIN, T.; HADDAD, N.; AMRE, D.; SAN'E, A.T.; GAROFALO, C.; FURTOS, A.; PATEY, N.; DELVIN, E.; TREMBLAY, E.; MARETTE, A.; BEAULIEU, J.-F.; LEVY, E.. Apple peel polyphenols: a key player in the prevention and treatment of experimental inflammatory bowel disease. **Clinical Science**, v.130, p. 2217–2237, 2016.
- DIXIT, A. K.; BHATNAGAR, D.; KUMAR, V.; RANI, A.; MANJAYA, J. G.; BHATNAGAR, D. gamma irradiation induced enhancement in isoflavones, total phenol, anthocyanin and antioxidant properties of varying seed coat colored soybean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.4298–4302, 2010.
- DJANDE, C. Y. H.; PIATER, L. A.; STEENKAMP, P. A.; MADALA, M. E., DUBERY, I. A.. Differential extraction of phytochemicals from the multipurpose tree, *Moringa oleifera*, using green extraction solvents. **South African Journal of Botany**, v.115, p.81–89, 2018.
- DONSÌ, F.; FERRARI, G.; PATARO, G.. Applications of pulsed electric field treatments for the enhancement of mass transfer from vegetable tissue. **Food Engineering Reviews**, v.2, p.109–130, 2010.
- DUDA-CHODAK, A.; TARKO, T.; SATORA, P.; SROKA, P.; TUSZYŃSKI, T.. The profile of polyphenols and antioxidant properties of selected apple cultivars grown in Poland. **Journal of Fruit and Ornamental Plant Research**, v. 18, p. 39–50, 2010.
- DUNCAN, U.; DUSTMAN, R.B.. The anthocyanin pigment of the Winesap apple. **Journal of the American Chemical Society**, v.58, p.1511–1514, 1936.
- DURKEE, A.B., JONES, J.D.. A mild procedure for the extraction and fractionation of anthocyanin, proanthocyanin and other polyphenols of apple peel. **Phytochemistry**, v.8, p.909–911, 1969.

EDER, R. Pigments. In Food Analysis by HPLC, ed. LML Nollet, 845–80. Monticello, NY: Marcel Dekker, 2000.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Segurança e Qualidade para a Cultura da Maçã**. Brasília: EMBRAPA/SEDE, 2004. 81p.

EPAGRI - EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA (EPAGRI). A cultura da macieira. Florianópolis: EPAGRI, 2006. 743 p.

EPAGRI - EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA (EPAGRI). Safra catarinense de maçã espera colher metade da produção nacional. Empresa de pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, fev, 2021. Acesso em: 05 mar. 2021.

ESCARPA, A.; GONZALEZ, M.. High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties. **Journal of Chromatography A**, v.823, p.331-337, 1998.

ESPARZA, I.; CIMMINELLI, M. J.; MOLER, J. A.; JIMÉNEZ-MORENO, N.; ANCÍN-AZPILICUETA, C.. Stability of phenolic compounds in grape stem extracts. **Antioxidants**. V.9, e.720, p. 1-14, 2020.

FAOSTAT. Food Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em 18 de Fevereiro 2021.

FELICIANO, R.; ANTUNES C.; RAMOS, A.; SERRA, A.; FIGUEIRA, M.; DUARTE, C.; CARVALHO, A.; BRONZE, M.. Characterization of traditional and exotic apple varieties from Portugal. Part 1 – Nutritional, phytochemical and sensory evaluation. **Journal of Functional Foods**, v.2, p.35-45, 2010.

FERNANDES, P.A.; FERREIRA, S.S.; BASTOS, R.; FERREIRA, I.; CRUZ, M.T.; PINTO, A.; COELHO, E.; PASSOS, C.P.; COIMBRA, M.A.; CARDOSO, S.M.; WESSEL, D. F.. Apple pomace extract as a sustainable food ingredient. **Antioxidants**. v.8, p.1-16, 2019.

FERREE, D.C.; WARRINGTON, I.J. **Apples Botany, Production and Uses**; CABI Publishing: Oxfordshire, UK, 2015; Volume 1, ISBN 9788578110796.

FERREIRA, A. DOS. S.; TAVARES, D. Y. DE S.; ORNELA, L. L.; RODRIGUES, M. DA S.; PELEGRINELI, S. Q.; SILVA FILHO, W. S. DA; Normas nacionais para beneficiamento em irradiação de alimentos. **Brazilian Journal of Development**. Curitiba, v. 6, n. 7, p. 43201-43213, jul. 2020.

FIGUEROLA, F.; HURTADO, M.; ESTÉVEZ, A.; CHIFFELLE, I.; ASENJO, F.. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. **Food Chemistry**, v.91, p.395-401, 2005.

FRANCISCO, M.; VAN DEN BRUINHORST, A.; KROON, M. C.. Low transition temperature mixtures (LTTMS) - a new generation of designer solvents. **Agewandte Chemie International Edition**, v.52, p.3074–3085, 2013.

FRIGHETTO, R.; WELENDORF, R.; NIGRO, E.; FRIGHETTO, N.; SIANI, A.. Isolation of ursolic acid from apple peels by high speed counter-current chromatography. **Food Chemistry**, v.106, p.767-771, 2008.



FURTADO, P.; FIGUEIREDO, P.; DASNEVES, H. C.; PINA, F.. Photochemical and thermal-degradation of anthocyanins. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v.75, p.113–118, 1993.

GAO, H.; JIANG, H.; CUI, J.; YOU, C.; LI, Y.. Review: The effects of hormones and environmental factors on anthocyanin biosynthesis in apple. **Plant Science** v.312, 2021.

GAPSKI, A.; GOMES, T. M.; BREDUN, M. A.; FERREIRA-LIMA, N. E.; LUDKA, F. K.; BORDIGNON-LUIZ, M. T.; BURIN, V. M. Digestion behavior and antidepressant-like effect promoted by acute administration of blueberry extract on mice. **Food Research International**. v.125, 2019.

GHASEMZADEH, A.; JAAFAR, H. Z. E.; RAHMAT, A.; WAHAB, P. E. M.; HALIM, M.R. A. Effect of different light intensities on total phenolics and flavonoids synthesis and anti-oxidant activities in young ginger varieties (*Zingiber officinale* Roscoe). **International Journal of Molecular Sciences**, V.11, P. 3885-3897, 2010.

GEORGIEVA, V.; ZVEZDOVA, D.; VLAEV, L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. **Chemistry Central Journal**, v. 1, p. 81-91, 2012.

GÉRARD, V.; AY, E.; MORLET-SAVARY, F.; GRAFF, B.; GALOPIN, C.; OGREN, T.. Thermal and photochemical stability of anthocyanins from black carrot, grape juice, and purple sweet potato in model beverages in the presence of ascorbic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.67, p.5647–5660, 2019.

GERHAUSER, C. Cancer chemopreventive potential of apples, apple juice, and apple components. **Planta Medica**, v.74, p.1608–1624, 2008.

GHOBRIL, C. N. Gestão tecnológica para instalação de um irradiador de alimentos no Vale do Ribeira. **Tese** – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. Universidade de São Paulo. 271p, 2008.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry** n. 1, p. F1.2.1-F1.2.13, 27, 2001.

GOMES, T. A.; FILHO, M. R. F.; ZIELINSKI, A. A. F.; PIETROWSKI, G. A. M.; NOGUEIRA, A. Microbial levels in apple must and their association with fruit selection, washing and sanitization. **Journal of Food Safety**, v. 34, p. 141-149, 2014.

GORINSTEIN, S.; ZACHWIEJA, Z.; FOLTA, M.; BARTON, H.; PIOTROWICZ, J.; ZEMSER, M.; WEISZ, M.; TRAKHTENBERG, S.; MARTIN-BELLOSO, O. Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 952-957, 2001.

GUTIÉRREZ, M. C.; FERRER, M. L.; MATEO, C. R.; DEL MONTE, F.. Freeze-dryer of aqueous solutions of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures. **Langmuir**, v.25, p.5509–5515, 2009.

GUYOT, S.; MARNET, N.; LARABA, D.; SANONER, P.; DRILLEAU, J.-F. Reversed-Phase HPLC following thiolysis for quantitative estimation and characterization of the

four main classes of phenolic compounds in different tissue zones of a french cider apple variety (*Malus domestica* Var. Kermerrien). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.46, p.1698–1705, 1998.

HAYYAN, A.; HASHIN, M. A.; HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; ALNASHEF, I. M.. A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent. **Journal of Cleaner Production**. V.65, P.246–251, 2014.

HARBORNE, J.B.. Comparative Biochemistry of the Flavonoids. Academic Press, London, pp. 383, 1967.

HARBORNE, J. B. Phenolic compounds. In *Phytochemical Methods—A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, ed. JB Harborne, 66–74. New York: Chapman & Hall. 3<sup>rd</sup> Ed, 1998.

HARRISON, K.; WERE, L. M.. Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of almond skin extracts. **Food Chemistry**, v.102, p.932–937, 2007.

HE, X. L.; LI, X. L.; LV, Y. P., HE, Q.. Composition and colour stability of anthocyanin-based extract from purple sweet potato. **Food Science and Technology**, v.35, e.3, p.468–473, 2015.

HEREDIA, FJ; FRANCIA-ARICHA, EM; RIVAS-GONZALO, JC; VICARIO, IM; SANTOS-BUELGA, C. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes. I. pH effects. **Food Chemistry**. v.63, p.491–498, 1998.

HONDA, C.; MORIYA, S..Anthocyanin biosynthesis in apple fruit. **The Horticulture Journal**. V.87, 2018.

HUARANCCA-HUARCAYA, E.; PAREDES-QUIROZ, L. R.; PILARES-ESTRADA, N. M.; BARRAGÁN-CONDORI, M.; HUAMANÍ-MELÉNDEZ, V. J.. Kinetic of thermal degradation of alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) and macha-macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) anthocyanins. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.25, e2021106, 2022.

HUBER, G. M.; RUPASINGHE, H. P. V. Phenolic profiles and antioxidant properties of apple skin extracts. **Journal of Food Science**. v. 74, p. 693-700, 2009.

HUSSAIN, P. R.; WANI, A. M.; MEENA, R. S.; DAR, M. A.. Gamma irradiation induced enhancement of phenyl alanine ammonia-lyase (PAL) and antioxidant activity in peach (*Prunuspersica* Bausch, Cv. Elberta). **Radiation Physics and Chemistry**, v.79, p.982–989, 2010.

ITO, V. C.; ZIELINSKI, A. A. F.; AVILA, S.; SPOTO, M.; NOGUEIRA, A.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G.. Effects of gamma radiation on physicochemical, thermogravimetric, microstructural and microbiological properties during storage of apple pomace flour. **LWT - Food Science and Technology**. v.78, p.105-113, 2017.

ITO, V. C.; DEMIANTE, I. M.; SPOTO, M.; NOGUEIRA, A.; LACERDA, L. G. Effects of gamma radiation on the stability and degradation kinetics of phenolic compounds and antioxidant activity during storage of (*Oryza sativa* L.) black rice flour. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.62, 2019.

ITO, V. C. **Efeitos da radiação gama durante o armazenamento da farinha de bagoço de maçã**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. 113p, 2015.

JAGANATHAN, S.K.; VELLAYAPPAN, M.V.; NARASIMHAN, G.; SUPRIYANTO, E.; DEWI, D.E.O.; NARAYANAN, A.L.T.; BALAJI, A.; SUBRAMANIAN, A.P.; YUSOF, M.. Chemopreventive effect of apple and berry fruits against colon cancer. **World Journal Gastroenterology**. v.20, p.17029 -17036, 2014.

JAMSHIDI, M.; BARZEGAR, M.; SAHARI, M. A.. Effect of gamma and microwave irradiation on antioxidant and antimicrobial activities of *Cinnamomum zeylanicum* and *Echinacea purpurea*. **International Food Research Journal**, v.21, p.1289–1296, 2014.

JAWAD, M.; SCHOOP, R.; SUTER, A.; KLEIN, P.; ECCLES, R. Perfil de eficacia y seguridad de *Echinacea purpurea* en la prevención de episodios de resfriado común: Estudio clínico aleatorizado, doble ciego y controlado com placebo. **Revista de Fitoterapia**. v.13, p.125–135, 2013.

KAO, Y.-L.; KUO, Y.-M.; LE, Y.-R.; YANG, S.-F.; CHEN, W.-R.; LEE, H.-J.. Apple polyphenol induces cell apoptosis, cell cycle arrest at G2/M phase, and mitotic catastrophe in human bladder transitional carcinoma. **Journal of functional foods**. v.14, p.384–394, 2015.

KHAN, A. A.; GANI, A.; SHAH, A.; MASOODI, F. A.; HUSSAIN, P. R.; WANI, I. A.; KHANDAY, F. A.. Effect of  $\gamma$ -irradiation on structural, functional and antioxidant properties of  $\beta$ -glucan extracted from button mushroom (*Agaricus bisporus*). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.31, p.123-130, 2015.

KARPINSKA-TYMOSZCZYK, M.. The effect of antioxidants, packaging type and froze storage time on the quality of cooked Turkey meatballs. **Food Chemistry**, v.148, p.276–283, 2014.

KASERA, R.; A. B. SINGH, R. KUMAR, S. LAVASA, K. N. PRASAD, N. ARORA.. Effect of thermal processing and  $\gamma$ -irradiation on allergenicity of legume proteins. **Food and Chemical Toxicology**. v.50, p.3456–3461, 2012.

KHOO H.E.; AZLAN A.; TANG S.T.; LIM S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & Nutrition Research**. V.61,2017

KHOO H.; NG H.; YAP W.-S.; GOH H.; YIM H. Nutrients for prevention of macular degeneration and eye-related diseases. **Antioxidants**. v.8, f.85, 2019.

KONG, J. M; CHIA, L. S; GOH, N. K; CHIA, T. F; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**. v.64, p.923–933, 2003.

KSCHONSEK, J.; WOLFRAM, T.; STÖCKL, A.; BÖHM, V.. Polyphenolic compounds analysis of old and new apple cultivars and contribution of polyphenolic profile to the in vitro antioxidant capacity. **Antioxidants** v.7, n.20, 2018.

- ŁATA, B.; TRAMPCZYNSKA, B.; PACZESNA, J.. Cultivar variation in apple peel and whole fruit phenolic composition. **Scientia Horticulturae**, v.121, p.176–181, 2009.
- LEE, N. Y.; JO, C.; SOHN, S. H.; KIM, J. K.; BYUN, M. W.. Effects of gamma irradiation on the biological activity of green tea byproduct extracts and a comparison with green tea leaf extracts. **Journal of Food Science**, v.71, p.269–274, 2006.
- LIN, L.; PENG, A.; YANG, K.; ZOU, Y. Monomeric phenolics in different parts of high-acid apple (*Malus sieversii* f. niedzwetzkyana (Dieck) Langenf): a promising source of antioxidants for application in nutraceuticals. **International Journal of Food Science and Technology** v.53, p.1503–1509, 2018.
- LOUNG, C.-Y.; FERNANDO, W.; RUPASINGHE, H.; HOSKIN, D.W.. Apple peel flavonoid fraction 4 suppresses breast cancer cell growth by cytostatic and cytotoxic mechanisms. **Molecules**. v.24, p.1-16, 2019.
- LOZANO, J. E.. **Fruit manufacturing: scientific basis, engineering properties, and deteriorative reactions of technological importance, Chemical composition of fruits and its technological importance** (pp. 133-161). New York: Springer-Verlag New York Inc. ISBN10: 0-387-30614-5, ISBN-13: 9780387-30614-8, 230 pp.2006.
- LYU, F.; LUIZ, S.F.; AZEREDO, D.R.P.; CRUZ, A.G.; AJLOUNI, S.; RANADHEERA, C.S. Apple pomace as a functional and healthy ingredient in food products: a review. **Processes** v.8, 2020.
- MERCALI, G. D.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 853-857, 2013.
- OLIVEIRA, C. L.; H. L. DE; J. C. SILVA, I. L.; TORRIANI, F. M. NETTO.. Effects of gamma radiation on beta-lactoglobulin: oligomerization and aggregation. **Biopolymers**. v.85, p.284–294, 2007.
- LIMA FILHO, T.; TEIXEIRA, L.J.Q.; ROCHA, C. T.; FERREIRA, G.A.M.F.; SOUZA, M. C. S. Energia ionizante na conservação de alimentos:revisão. **Boletim do CEPPA**, v.30, n.2, p.243-254, 2012.
- MA, Y.; HOU, C. J.; WU, H. X.; FA, H. B.; LI, J. J.; SHEN, C. H.. Synthesis of maltodextrin-grafted-cinnamic acid and evaluation on its ability to stabilize anthocyanins via microencapsulation. **Journal of Microencapsulation**, v.33, e.6, p.554–562, 2016.
- MA, C. Y.; LAAKSONEN, A.; LIU, C.; LU, X. H.; JI, X. Y.. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents. **Chemical Society Reviews**, v.47, p.8685–8720, 2018.
- MACHADO, A.P.D.F.; PASQUEL-REÁTEGUI, J.L.; BARBERO, G.F.; MARTÍNEZ, J.. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (*Rubus fruticosus* L.) residues: a comparison with conventional methods. **Food Research International** v.77, p.675-683, 2015.

- MADUREIRA, J.; DIAS, M. I.; PINELA, J.; CALHELHA, R. C.; BARROS, L.; SANTOS-BUELGA, C.; MARGAÇA, F. M. A.; FERREIRA, I. C. F. R.; VERDE, S. C..The use of gamma radiation for extractability improvement of bioactive compounds in olive oil wastes, **Science of the Total Environment**, 2018.
- MERCALI, G. D.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 853-857, 2013.
- MERCALI, G. D.; GURAK, P. D.; SCHMITZ, F.; MARCZAK, L. D. F..Evaluation of non-thermal effects of electricity on anthocyanin degradation during ohmic heating of jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) juice .**Food Chemistry**, v.171, p.200-206, 2015.
- MODANEZ, L. Aceitação de alimentos irradiados:uma questão de educação. Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Universidade de São Paulo, SP. 104p. 2012.
- MUANGRAT, R.; WILLIAMS, P. T.; SAENGCHAROENRAT. P. Subcritical solvent extraction of total anthocyanins from dried purple waxy corn: Influence of process conditions. **Journal of Food Processing and Preservation** e13252, 2017.
- MUNIN, A.; EDWARDS-LÉVY, F. Encapsulation of Natural Polyphenolic Compounds; a Review. **Pharmaceutics**, Volume 3, Páginas 793-829, 2011.
- NAM, M. W.; ZHAO, J.; LEE, M. S.; JEONG, J. H.; LEE, J.. Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: Application to flavonoid extraction from Flos sophorae. **Green Chemistry**, v.17, p.1718–1727, 2015.
- OLIVEIRA, L. M.; ANTELO, F., L.; ANTELO, F. Thermostability of the visual color and anthocyanins from Rio-GrandeCherry (*Eugenia involucrata* DC). **Brazilian Journal of Food Technology**, v.23, e.2019140, 2020.
- ONIK, J.C.; HU, X.; LIN, Q.; WANG, Z. Comparative transcriptomic profiling to understand pre- and post-ripening hormonal regulations and anthocyanin biosynthesis in early ripening apple fruit, **Molecules** V.23, 2018.
- PAIS, I.; GOMBKOTO, G.. Chemical analysis of our apple sports. Anthocyanin pigments of Jonathan apple. **Kertes Szlesz Roisk Kemiai Tanszeke**. V.31, p.73–77, 1967.
- PANIC, M.; GUNJEVIC, V.; CRAVOTTO, G.; RADOJCIC REDOVNIKOVIC, I.. Enabling technologies for the extraction of grape-pomace anthocyanins using natural deep eutectic solvents in up-to-half-litre batches extraction of grape-pomace anthocyanins using NADES. **Food Chemistry**, v.300, p.125-185, 2019.
- PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; PIEVE, S. DA; BUTLER, F.. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées. **Innovative Food Science and Emerging Technologies** v.10, p.308–313, 2009.

- PATRAS, A.; BRUNTON, N.P.; O'DONNELL, C.; TIWARI, B.K.. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science & Technology**. v.21, p.3-11, 2010.
- PEDRO, A. C.; GRANATO, D.; ROSSO, N. D. Extraction of anthocyanins and polyphenols from black rice (*Oryza sativa* L.) by modeling and assessing their reversibility and stability. **Food Chemistry**, v. 191, p. 12-20, 2016.
- PEREIRA, C.; CALHELHA, R. C.; ANTONIO, A. L.; QUEIROZ, M. J. R. P.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R.. Effects of gamma radiation on chemical and antioxidant properties, anti hepatocellular carcinoma activity and hepatotoxicity of borututu. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.26, p.271-277, 2014.
- PERON, D. V.; FRAGA, S.; ANTELO, F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and "Italia" grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 232, p. 836-840, 2017.
- QUAN, W.; HE, W.; LU, M.; YUAN, B.; ZENG, M.; GAO, D.. Anthocyanin composition and storage degradation kinetics of anthocyanins-based natural food colourant from purple-fleshed sweet potato. **International Journal of Food Science and Technology**, v.54, p.2529–2539, 2019.
- RADOSEVIC, K.; ĆURKO, N.; SRĀCEK, V. G.; BUBALO, M. C., TOMAŠEVIĆ, M.; GANIĆ, K. K.; REDOVNIKOVIĆ, I. R.. Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity. **LWT-Food Science and Technology**. v.73, p.45–51, 2016.
- RANA, S.; BHUSHAN, S. Apple phenolics as nutraceuticals: assessment, analysis and application. **Journal of Food Science and Technology**. v.53, p.1727–1738, 2016.
- REAGAN-SHAW, S.; EGGERT, D.; MUKHTAR, H.; AHMAD, N.. Antiproliferative effects of apple peel extract against cancer cells. **Nutritional and Cancer**. v.62, p.517–524, 2010.
- RENARD, C. M. G. C.. Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives. **LWT – Food Science and Technology**, v.93, p.390–395, 2018.
- RICHARD-FORGET, F.C.; GOUPY, P.M. Enzymatic browning reactions in apple and apple products. *Crit. Rev. Food Science and Nutrition*. v.34, p.109–157, 1994.
- ROCHA, A. M. C. N.; MORAIS, A. M. M. B.. Characterization of polyphenoloxidase (PPO) extracted from 'Jonagored' apple. **Food Control**. v.12, p.85–90, 2001.
- ROCHA-PARRA, D.F.; LANARI, M.C.; ZAMORA, M.C.; CHIRIFE, J. Influence of Storage Conditions on Phenolic Compounds Stability, Antioxidant Capacity and Colour of Freeze-Dried Encapsulated Red Wine. **LWT Food Science and Technology** v.70, p.162–170, 2016.
- ROMERO, C.; BAKKER, J. Interactions between grape anthocyanins and pyruvic acid, with effect of pH and acid concentration on anthocyanin composition and color in model solutions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.3130–3139, 1999.

- RYU, D.; KOH, E.. Application of response surface methodology to acidified water extraction of black soybeans for improving anthocyanin content, total phenols content and antioxidant activity. **Food Chemistry**, v.261, p.260–266, 2018.
- SAMPATH, C.; RASHID, M. R.; SANG, S.; AHMEDNA, M.. Specific bioactive compounds in ginger and apple alleviate hyperglycemia in mice with high fat diet-induced obesity via Nrf2 mediated pathway. **Food Chemistry**. v.226, p.79–88, 2017.
- SANDO, C.B.. Colouring matters of Grimes Golden, Jonathan, and Stayman Winesap apples. **Journal of Biological Chemistry** V.117, p.45–56, 1937.
- SANG, J. B.; LI, Y.Y.; HUANG, Q.; MA, K.; LIU, C.Q. LI, Deep eutectic solvent-based extraction coupled with green two-dimensional HPLC-DAD-ESI-MS/MS for the determination of anthocyanins from: *Lycium ruthenicum* Murr. fruit, **Anal. Methods** v.10, p.1247–1257, 2018.
- SAXENA, S.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. Microbial decontamination of honey of Indian origin using gamma radiation and its biochemical and organoleptic properties. **Journal of Food Science**, v.75, p.19–27, 2010.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. Phenolics in food and nutraceuticals. Florida: CRC Press, 2004, p. 558.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications, Lancaster: Technomic Publishing Co., 1995.
- SHINOHARA, K.; OHASHI, Y.; KAWASUMI, K.; TERADA, A.; FUJISAWA, T. Effect of apple intake on fecal microbiota and metabolites in humans. **Anaerobe**, v.16, p.510–515, 2010.
- SINGH, K.S.; SAXENA, S.; SINAM, Y.; GAUTAM, S.; SHANTIBALA DEVI, G.A.. Effect of gamma radiation processing on the quality characteristics of anthocyanin rich ethnic rice cultivars. **Applied Food Research** v.2, 100081, 2022.
- SINGLETON, V.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.16, p. 144–158, 1965.
- SOLOVCHENKO, A.; SCHMITZ-EIBERGER, M.. Significance of skin flavonoids for UV-B-protection in 1065 apple fruits. **Journal of experimental botany**, v.54, p.1977-1984, 2003.
- SONG, H.-P.; KIM, D.-H.; JO, C.; LEE, C.-H.; KIM, K.-S.; BYUN, M.-W.. Effect of gamma irradiation on the microbiological quality and antioxidant activity of fresh vegetable juice. **Food Microbiology**. v.23, n.4, p.372-378, 2006.
- SONG, B. J.; SAPPER, T. N.; BURTCH, C. E.; BRIMMER, K.; GOLDSCHMIDT, M.; FERRUZZI, M. G.. Photo- and thermodegradation of anthocyanins from grape and purple sweet potato in model beverage systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.61, p.1364–1372, 2013.
- SPANOS, G. A.; WROLSTAD, R. E. Phenolics of apple, pear, and white grape juices and their changes with processing and storage—a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.40, n.9, p.1478–1487, 1992.

SUHAJ, M.; HORVATHOVA, J. Changes in antioxidant activity induced by irradiation of clove (*Syzygium aromaticum*) and ginger (*Zingiber officinale*). **Journal of Food and Nutrition Research**, v.46, p.112–122, 2007.

SUN, B.H.; FRANCIS, F.J.. Apple anthocyanins: identification of cyanidin-7-arabinoside. **Journal of Food Science** v.32, p.647–649, 1967.

TAHERI, S.; ABDULLAH, T. L.; KARIMI, E.; OSKOUEIAN, E.; EBRAHIMI, M.. Antioxidant capacities and total phenolic contents enhancement with acute gamma irradiation in *Curcuma alismatifolia* (*Zingiberaceae*) leaves. **International Journal of Molecular Sciences**, v.15, p.13077–13090, 2014.

TAKIKAWA, A. Y.. Cinética de degradação térmica de antocianinas e seu impacto na cor e na capacidade antioxidante in vitro em frutas vermelhas. **Trabalho de Conclusão de Curso**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão. Bacharel em Engenharia de Alimentos, 2014.

TAN, J.; HAN, Y.; HAN, B.; QI, X.; CAI, X.; GE, S.; XUE, H.. Extraction and purification of anthocyanins: A review. **Journal of Agriculture and Food Research** v.8, 2022.

TOLEDO, T. C. F.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G.; ARTHUR, V.; PIEDADE, S. M. S.. Effects of gamma radiation on total phenolics, trypsin and tannin inhibitors in soybean grains. **Radiation Physics and Chemistry**, v.76, p.1653–1656, 2007.

TSAO, R.; YANG, R.; YOUNG, J. C.; ZHU, H. Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 21, p.6347-6353, 2003.

TSIOTSIAS, A. I.; SAVVAIDIS, A.; VASSILA, M.; KONTOMINAS, P. KOTZEKIDOU.. Control of *Listeria monocytogenes* by low-dose irradiation in combination with refrigeration in the soft whey cheese 'Anthotyros'. **Food Microbiology**. v.19, p.117–126, 2002.

TÜRKER, D. A.; DOGAN, M. Application of deep eutectic solvents as a green and biodegradable media for extraction of anthocyanin from black carrots. **LWT- Food Science and Technology** v.138, 2021.

VALOIS, S.; MERWIN, I.A.; PADILLA-ZAKOUR, O.I. Characterization of fermented cider apple cultivars grown in upstate New York. **Journal of The American Pomological Society**. v.60, p.113–128, 2006.

VIEIRA, F. G. K.; BORGES, G. DA S. C.; COPETTI, C.; AMBONI, R. D. DE M.; DENARDI, F.; FETT, R.. Physico-chemical and antioxidant properties of six apple cultivars (*Malus domestica* Borkh) grown in southern Brazil. **Scientia Horticulturae** v.122, p.421–425, 2009.

VIKRAM, V. B.; RAMESH, M. N.; PRAPULHA, S. G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. **Jornal of Food Engineering**, v. 69, p. 31-40, 2005.

WANG, W. D.; XU S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 271-275, 2007.



WIJNGAARD, H.; BRUNTON, N. The optimisation of solid–liquid extraction of antioxidants from apple pomace by response surface methodology. **Journal of Food Engineering**. v.96, n.1, p.134-140, 2010.

WOJDYŁO, A.; OSZMIAŃSKI, J.; LASKOWSKI, P.. Polyphenolic Compounds and Antioxidant Activity of New and Old Apple Varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.56, n.15, p.6520–6530, 2008.

XU, H.; LIU, X.; YAN, Q.; YUAN, F.; GAO, Y., A Novel copigment of quercetagenin for stabilization of grape skin anthocyanins, **Food Chemistry** 2014.

YANG, K.C.; TSAI, C.Y.; WANG, Y.J.; WEI, P.L.; LEE, C.H.; CHEN, J.H.; WU, C.H.; HO, Y.S.. Apple polyphenol phloretin potentiates the anticancer actions of paclitaxel through induction of apoptosis in human Hep G2 cells. **Molecular Carcinogenesis**. v.48, p.420–431, 2009.

ZARDO, D. M. **Compostos fenólicos de maçãs comerciais, polinizadoras e silvestres como agentes antibacterianos e antioxidantes em alimentos. Tese.** Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Ponta Grossa, p.1-180, 2019.

ZARDO, D. M.; SILVA, K. M.; GUYOT, S.; NOGUEIRA, A. Phenolic profile and antioxidant activity of the principal apples produced in Brazil. **International Journal of Food Sciences & Nutrition**. v. 64, p. 611-620, 2013.

ZDANOWICZ, M.; WILPISZEWSKA, K.; SPYCHAJ, T.. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. **Carbohydrate Polymers**. v.200, p.361–380, 2018.

ZHANG, H.; YING, C.. Preparation of procyanidin B2 from apple pomace and its inhibitory effect on the expression of cyclooxygenase-2 in lipopolysaccharide-treated RAW264. 7 macrophages. **Bangladesh Journal Pharmacology**. v.6, p.106–110, 2011.

ZHANG, Q.; VIGIER, K. O.; ROYER, S.; JÉRÔME, F.. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v.41, p.7108–7146, 2012.

ZHAO, B.-Y.; XU, P.; YANG, F.-X.; WU, H.; ZONG, M.-H.; LOU, W.-Y.. Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: Characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora japonica*. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v.3, n.11, p.2746–2755, 2015.

ZHENG, B.; YUAN, Y.; XIANG, J.; JIN, W.; JOHNSON, J. B.; LI, Z.; WANG, C.; LUO, D.. Green extraction of phenolic compounds from foxtail millet bran by ultrasonic-assisted deep eutectic solvent extraction: Optimization, comparison and bioactivities. **LWT - Food Science and Technology** 154, e.112740, 2022.

ZIELINSKA, D.; LAPARRA-LLOPIS, J. M.; ZIELINSKI, H.; SZAWARA-NOWAK, D.; GIMENEZ- BASTIDA, J. A.. Role of apple phytochemicals, phloretin and phloridzin, in modulating processes related to intestinal inflammation. **Nutrients**. v.11, p.1-14, 2019.