

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
ALIMENTOS

Carla Andressa Almeida Farias

**USO DO MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE PARA
SECAGEM E EXTRAÇÃO DAS CULTIVARES DE UVA E MORANGO**

Santa Maria, RS

2020

Carla Andressa Almeida Farias

**USO DO MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE PARA SECAGEM E
EXTRAÇÃO DAS CULTIVARES DE UVA E MORANGO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos.**

Orientadora: Dra. Milene Teixeira Barcia
Coorientador: Dr. Juliano Smanioto Barin

Santa Maria, RS
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Farias, Carla Andressa Almeida
Uso do Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade para
secagem e extração das cultivares de uva e morango /
Carla Andressa Almeida Farias.- 2020.
150 p.; 30 cm

Orientador: Milene Teixeira Barcia
Coorientador: Juliano Smanioto Barin
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, RS, 2020

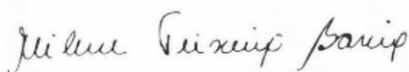
1. MHG 2. Frutas vermelhas 3. Compostos fenólicos 4.
Impacto ambiental 5. Análise econômica I. Barcia, Milene
Teixeira II. Barin, Juliano Smanioto III. Título.

Carla Andressa Almeida Farias

**USO DO MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE PARA
SECAGEM E EXTRAÇÃO DAS CULTIVARES DE UVA E MORANGO**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia dos Alimentos
da Universidade Federal de Santa
Maria (UFSM), como requisito
parcial para a obtenção do título de
**Mestre em Ciência e Tecnologia dos
Alimentos.**

Aprovado em 28 de fevereiro de 2020:



Milene Teixeira Barcia, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Cristiano Augusto Ballus, Dr. (UFSM)



Vivian Caetano Bochi, Dra. (UFCSPA)

Santa Maria, RS
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que contribuíram para minha formação como mestre.

Em especial a minha família e meu namorado, amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de ensino público e de qualidade que me proporcionam há anos e ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia dos Alimentos da UFSM pela recepção e auxílio. Agradeço a Capes, pela concessão de bolsa para que pudesse me dedicar exclusivamente aos estudos ao longo desses dois anos e a empresa Pomar BlueBerry pela doação de morango para realização deste trabalho.

Agradeço a minha orientadora Milene Teixeira Barcia, por todo carinho, cuidado e paciência que teve comigo ao longo desses dois anos de mestrado, saibas que tem toda minha admiração e carinho, és uma grande inspiração de profissional a qual me espelho para o futuro. Ao meu co-orientador Juliano Smanioto Barin, te agradeço por sempre estar disposto a ajudar e por toda sua criatividade, contribuindo sempre com ideias e inovações para os trabalhos. Também agradeço em especial ao professor Cristiano Augusto Ballus, que sempre esteve disposto em ajudar e principalmente por me treinar e passar todos seus conhecimentos, o senhor é demais.

Também agradeço a todos os colegas e professores do NTA (Núcleo de Tecnologia de Alimentos) e do NIDAL (Núcleo Integrado de Desenvolvimento em Análises Laboratoriais), por toda ajuda e disponibilidade em uso de equipamentos e laboratórios. Agradeço em especial aos professores Dra. Tatiana Emanuelli, Dr. Roger Wagner, Dr. Cristiano Ragagnin de Menezes, Dr Renius Mello e Dr. Jerson Guedes. Aos técnicos Ms. Gustavo e Dr. Jossiê obrigado por estarem sempre dispostos a ajudar. Meu super agradecimento ao professor Dr. Giovani Leone Zobot por enriquecer nossos trabalhos com avaliações econômicas e pela paciência que sempre teve comigo, pois sei como sou enrolada e atrapalhada.

Meu agradecimento em especial as minhas colegas e amigas Débora e Naiara. Débora, obrigada por toda ajuda e principalmente por ter me passado todos seus conhecimentos sobre os temas abordados ao longo desse trabalho, foram muitos momentos de angústia durante esses dois anos, mas sobrevivemos. A Naiara te agradeço por ter entrado de cabeça no meu trabalho, por sempre estar disposta a ajudar e aprender junto comigo, e também por sempre me salvar quando ficava paranóica achando que tinha deixado o freezer aberto ou a estufa ligada. Sou muito grata a vocês duas, o meu muito obrigado de coração. Agradeço também aos meus ICs Mateus e Tássia e a intrusa Isabella, obrigado por sempre estarem dispostos a ajudar quando precisava e principalmente por deixar o ambiente de trabalho sempre mais alegre e divertido. A

Ms. Daniele te agradeço por contribuir com seus conhecimentos e pela realização das análises de secagem e extração das uvas no MHG.

Agradeço a minha família por todo apoio e paciência durante esses dois anos, sei que muitas vezes fui ausente, obrigado por entenderem e sempre se preocuparem com bem estar e fazerem de tudo para me ver bem, eu amo muito vocês e esta conquista é nossa. Agradeço ao meu namorado por sempre estar presente segurando minha mão, por se disponibilizar a me ajudar quando surgia algum problema, por ter se tornado aluno junto comigo nesta reta final e principalmente por ter me ajudado a não enlouquecer e sempre estar me esperando com um abraço e um beijo reconfortante, te amo muito.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, o meu muito obrigada.

RESUMO

USO DO MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE PARA SECAGEM E EXTRAÇÃO DAS CULTIVARES DE UVA E MORANGO

AUTORA: Carla Andressa Almeida Farias
ORIENTADORA: Professora Dra. Milene Teixeira Barcia

As frutas vermelhas caracterizam-se por apresentar alta concentração de bioativos, baixo índice glicêmico. Além disso, elas tornam-se atrativas pela sua tonalidade (vermelho ao roxo), decorrente da presença das antocianinas (composto majoritário dos compostos fenólicos). Dentre as frutas vermelhas, o morango e a uva apresentam grande consumo e também são utilizados para produção de geleia, sorvete, vinho, dentre outros. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG) na produção de fruta pré-desidratada e extrato de frutas, proporcionando produtos com elevada concentração fenólica e capacidade antioxidante. Para isso, foi avaliado o teor de umidade, concentração de compostos fenólicos, antocianinas, capacidade antioxidante e cor dos produtos obtidos por MHG (uva pré-seca, extrato de uva, extrato de morango, coproduto do morango). Ademais, com base no processo por MHG buscou-se estimar o impacto ambiental e as vantagens econômicas desse processo. Para meio de comparação, as mesmas técnicas foram realizadas pelo processo convencional (secagem por estufa, liofilizador e solvente orgânico). Observamos que a uva pré-seca por MHG reduziu 50% do teor de umidade em apenas 10 minutos, e simultâneo a secagem também proporcionou a obtenção de um extrato de uva. Ambos os produtos obtidos apresentaram elevadas concentrações de compostos fenólicos e capacidade antioxidante e uma redução significativa no tempo de produção em relação aos processos convencionais. Na extração do morango por MHG, observamos que apenas uma etapa de extração proporciona a extração de 70% das antocianinas da fruta em apenas 15 minutos, porém como o intuito é realizar uma extração exaustiva, ao utilizar solventes verdes, observamos que os solventes extraíram exaustivamente as antocianinas do morango. Ademais, o coproduto obtido após as extrações pode vir a ser reaproveitado, já que reteve concentrações de antocianinas, sendo um coproduto potencialmente bioativo. O processo por MHG também apresentou baixo impacto ambiental, em decorrência da não utilização de solventes orgânicos e utilização de solventes verdes. Assim, o MHG mostrou-se vantajoso economicamente, sendo o uso em escala industrial economicamente viável considerando o tempo de análise, custos de mão de obra e retorno financeiro dos produtos obtidos. Com isso, ao final deste trabalho, concluímos a eficiência no uso do MHG para obtenção de produtos com elevadas concentrações de fenólicos e capacidade antioxidante, sendo este processo sustentável e economicamente viável.

Palavras-chave: MHG. Frutas vermelhas. Impacto ambiental. Compostos fenólicos. Análise econômica.

ABSTRACT

USE OF MICROWAVE HYDRODIFFUSION AND GRAVITY FOR DRYING AND EXTRACTION OF GRAPE AND STRAWBERRY CULTIVARS

AUTHOR: Carla Andressa Almeida Farias
ADVISOR: Professora Dra. Milene Teixeira Barcia

Red fruits are characterized by a high concentration of bioactive, low glycemic index. In addition, they become attractive due to their color (red to purple), due to the presence of anthocyanins (a major compound of phenolic compounds). Among the red fruits, the strawberry and the grape are highly consumed and are produced as jelly, ice cream, wine, among others. The present work aimed to evaluate the efficiency of the Microwave Hydrodiffusion and Gravity (MHG) on the production of pre-dehydrated fruit and fruit extract, providing products with high phenolic concentration and antioxidant capacity. For this, the moisture content, concentration of phenolic compounds, anthocyanins, antioxidant capacity and color of products obtained by MHG (pre-dried grape, grape extract, strawberry extract, strawberry co-product). Furthermore, based on the MHG process, an attempt was made to estimate the environmental impact and economic advantages of this process. For comparison, the same techniques were performed by the conventional process (oven drying, freeze drying, and organic solvent). We observed that the pre-dried grape by MHG reduced 50% of the moisture content in just 10 minutes, and simultaneous drying also provided the extract of the grape. Both products obtained showed high concentration of phenolic compounds and antioxidant capacity and a significant reduction in production time compared to conventional processes. In the extraction of strawberry by MHG, we observed that only one extraction step provides the extraction of 70% of anthocyanins from the fruit in just 15 minutes, but as the aim is to perform an exhaustive extraction, when using green solvents, we found that the solvents exhaustively extracted the anthocyanins from the strawberry. In addition, the co-product obtained after extractions may be reused, since it retained anthocyanin concentrations in it, being a potentially bioactive co-product. The MHG process also had a low environmental impact, due to the non-use of organic solvents and use of green solvents. Furthermore, the MHG proved to be economically advantageous, industrial scale use being economically viable considering the time of analysis, labor costs and financial return on products obtained. With that, at the end of this work, we concluded the efficiency in the use of MHG for the production of products with high phenolic concentrations and antioxidant capacity, this process being sustainable and economically viable.

Keywords: MHG. Red fruits. Environmental impact. Phenolic compounds. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1 - Estrutura das antocianidinas.....	22
Figura 2 - Pictograma empregado na ferramenta GAPI	43
Figura 3 - Modelo do Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG).....	44

MANUSCRITO 1

Figure 1. Flowchart of pre-drying processes by oven drying, MHG, freeze drying and extraction by organic solvent.	68
Figure 2. a) Moisture percentage of grapes pre-dehydrated by oven drying, MHG and freeze drying. b) Time in hours for processing grapes pre-dehydrated by oven drying, MHG and freeze drying.	69
Figure 3. a) Yields obtained by different dehydration methods in the phenolic and antioxidant composition of grapes.	70
Figure 4. Phenolic composition and antioxidant capacity of extracts obtained grape by MHG and organic solvent.	71
Figure 5. a) COM values for the extract (I) and pre-dehydrated grapes (II) produced by the conventional pilot scale method and MHG method at laboratory and pilot/industrial scales and freeze drying method at laboratory and pilot/industrial scales. b) Contribution for each discriminated cost on the COM for the production of grape extract and pre-dried grapes at a pilot scale in conventional processes, freeze drying and the integrated production of grape extract and pre-dehydrated grapes by MHG at laboratory and pilot scales; CRM: cost of raw material; COL: cost of operational labor; FCI: fixed capital investment; CUT: cost of utilities.	72
Supplementary Figure S 1. Principles and mechanism that occur during drying and extraction by Microwave of Hydrodiffusion and Gravity (MHG).....	74
Supplementary Figure S 2. Grape by rapid freezing with the addition of liquid nitrogen.....	75
Supplementary Figure S 3a. Grape drying kinetics by oven drying at 50 °C. 3b. Grape obtained after drying kinetics.....	76
Supplementary Figure S 4. Flowsheet and Gantt chart (one batch) of organic solvent extraction (A), oven drying (B), extraction by MHG (C) and freeze drying (D).	77

MANUSCRITO 2

Figura 1. Esquema dos processos de extração das antocianinas do morango. a) Extração por MHG sem solvente. b) Extração em frações por MHG com diferentes solventes verdes (SV1 e SV2). c) Extração com solvente orgânico.....	107
Figura 2. a) Antocianinas monoméricas totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de morango em diferentes potências por MHG. b) Tempo de extração dos extratos de morango e teor de umidade do coproduto em diferentes potências por MHG.	108
Figura 3. a) Concentração de antocianinas (mg de pelargonidina 3-glicosídeo/100g de fruta) para extração e reextrações no MHG utilizando os solventes água destilada (SV1) e água acidificada com ácido cítrico pH 1,5 (SV2). b) I – Porcentagem de extração das antocianinas para extração e reextrações no MHG utilizando solvente água destilada. II – Porcentagem de extração das antocianinas para extração e reextração no MHG utilizando solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.	109
Figura 4. Concentração de antocianinas extraídas do morango e do coproduto. a) Extração por solvente orgânico. b) Extração por MHG com SV1. C) Extração por MHG com SV2...110	

Figura 5. Coleta das frações obtidas por MHG. a) Fração 1 fruta in natura (sem uso de solvente) e frações (2, 3, 4, 5, 6, 7) extraídas utilizando o SV1. b) Fração 1 fruta in natura (sem uso de solvente) e frações (2, 3, 4, 5, 6) extraídas utilizando o SV2.....	111
Figura 6. Avaliação dos métodos de extração pela ferramenta GAPI para os atributos de química verde. a) Extração por MHG; b) Extração em frações por MHG; c) Extração por solvente orgânico.....	112
Figura S 1. Flowsheet do processo de extração por MHG (a) e convencional (b).....	116
Figura S 2. a) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração por MHG para a 1ª fração. b) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração por MHG para as 2ª a 7ª frações. c) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração convencional.....	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estrutura das antocianidinas.....	23
Quadro 2 - Parâmetros avaliados no GAPI.....	42

LISTA DE TABELAS

REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1 - Trabalhos publicados como pré-tratamento para secagem de uvas.	31
Tabela 2 - Trabalhos que abordam a extração de compostos antociânicos do morango.	34

MANUSCRITO 1

Table 1 - Results of economic return for obtaining grape extracts and production of pre-dehydrated grapes.	73
Supplementary Table S1 - Effect of grapes subjected to slow freezing, fast freezing and without freezing.	78
Supplementary Table S2 - Base cost and constant scaling (M) up for equipment/materials that make up the experimental units.	78
Supplementary Table S3 - Initial economic and experimental data in the simulator for the extractions of grape extract and pre-dehydrated grape production at laboratory and pilot/industrial scales.	79
Supplementary Table S4 - Time and moisture values referring to grape pre-dehydration methods by MHG, oven drying and freeze drying.	81
Supplementary Table S5 - Phenolic composition of grape extracts and grapes pre-dehydrated by MHG, oven drying, freeze drying for total monomeric anthocyanins, total phenolic compounds, antioxidant activity, and anthocyanins by HPLC.	82
Supplementary Table S6 - Phenolic composition of grape extracts obtained by organic solvent and MHG for total monomeric anthocyanins, total phenolic compounds, antioxidant activity, and anthocyanins by HPLC.	83
Supplementary Table S7 - Manufacturing cost (COM) results for obtaining grape extracts and producing pre-dehydrated grapes.	84

MANUSCRITO 2

Tabela 1 - a) Resultados de custo de manufatura (COM) para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água b) Resultados de custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG - reextração com solvente água.	113
Tabela 2 - a) Resultados de custo de manufatura (COM) para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5 b) Resultados de custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG - reextração com solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.	114
Tabela 3 - Resultados de COM e custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica convencional.	115
Tabela Suplementar 1 - Valores obtidos para o peso do coproduto do morango após adição de água destilada para escolha do tempo de hidratação.	119
Tabela Suplementar 2 - Otimização dos parâmetros de transições MRM utilizados para perlagonidina-3-glicosídeo.	120
Tabela Suplementar 3 - a) Custo base e constante de aumento de escala (M) para equipamentos/materiais que compõem a unidade experimental de MHG.	121

Tabela Suplementar 4 - a) Informações para a obtenção das frações de extrato de morango por MHG utilizando os solventes verdes. b) Informações do extrato de morango obtido com solventes orgânicos	123
Tabela Suplementar 5 - Dados detalhados para antocianinas por HPLC para o processo MHG e convencional.....	125
Tabela Suplementar 6 - Dados econômicos e experimentais de entrada no simulador para as extrações de antocianinas de morango por MHG em escala laboratorial.	126
Tabela Suplementar 7 - Parâmetros de cor das frações extraídas do morango por MHG sem solventes e com solventes verdes.....	127
Tabela Suplementar 8 - Concentração de antocianinas obtidas do morango e coproduto por MHG, e concentração de antocianinas obtidos por solvente orgânico.	1278
Tabela Suplementar 9 - Respostas obtidas para análise dos atributos de conceito verde do tratamento GAPI, para os métodos de extração do morango.....	129

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 FRUTAS VERMELHAS.....	20
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS (ANTOCIANINAS)	22
3.3 COMPOSIÇÃO FENÓLICA DO MORANGO E UVA	25
3.4 ANTIOXIDANTES	28
3.5 PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS	29
3.6 EXTRAÇÃO ORGÂNICA vs EXTRAÇÃO VERDE	33
3.7 MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE	43
3.8 ANÁLISE ECONÔMICA	46
4. ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	48
MANUSCRITO 1	48
1 Introduction	51
2 Materials and methods.....	52
3 Results.....	57
3.1 <i>Comparison and phenolic characterization of grapes pre-dehydrated by different drying methods</i>	<i>57</i>
3.2 <i>Comparison between extracts obtained by MHG and organic solvent</i>	<i>59</i>
3.3 <i>Economic analysis</i>	<i>60</i>
3.4 <i>Industrialization of the MHG process</i>	<i>62</i>
4 Conclusion	63
MANUSCRITO 2	85
1 Introdução	88
2 Materiais e Métodos	90
2.1 <i>Produtos químicos e reagentes</i>	<i>90</i>
2.2 <i>Amostras de morango</i>	<i>90</i>
2.3 <i>Processos de extração</i>	<i>90</i>
2.3.1 <i>Otimização univariada da potência do MHG para extração de compostos fenólicos do morango.....</i>	<i>90</i>
2.3.2 <i>Extração e hidratação do coproduto de morango utilizando diferentes solventes verdes para obtenção de frações das antocianinas por MHG</i>	<i>91</i>
2.3.3 <i>Extração das antocianinas do morango utilizando solventes orgânicos</i>	<i>92</i>
2.4 <i>Teor de umidade</i>	<i>92</i>
2.5 <i>Análise colorimétrica</i>	<i>92</i>

2.6	<i>Quantificação dos compostos fenólicos por espectrometria UV-Visível</i>	92
2.6.1	<i>Compostos fenólicos totais</i>	92
2.6.2	<i>Antocianinas Monoméricas Totais</i>	93
2.7	<i>Capacidade antioxidante - Capacidade de absorção de radical oxigênio (ORAC)</i>	93
2.8	<i>Separação, identificação e quantificação das antocianinas por LC-DAD-MS/MS</i>	93
2.9	<i>Índice de Processo Analítico Verde (GAPI)</i>	94
2.10	<i>Análise econômica</i>	94
2.11	<i>Análise estatística</i>	95
3	Resultados e Discussões	95
3.1	<i>Otimização da melhor potência do MHG para extração dos compostos fenólicos do morango</i>	95
3.2	<i>Comparação entre os métodos de extração de antocianinas</i>	96
3.3	<i>Avaliação das metodologias de extração referente aos atributos de química verde pela ferramenta GAPI</i>	99
3.4	<i>Análise econômica</i>	100
4	Conclusões	102
5	DISCUSSÃO GERAL	130
6	CONCLUSÃO	133

1 INTRODUÇÃO

As frutas são alimentos essenciais, as quais compõem uma dieta equilibrada e saudável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o consumo diário de 400 gramas de frutas e vegetais, uma vez que a sua ingestão ajuda a prevenir doenças graves como doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer (OMS, 2015). Os benefícios à saúde ocasionados pelo consumo de frutas se deve ao fato de serem excelentes fontes naturais de compostos antioxidantes (BABY et al., 2017). Esses compostos antioxidantes, que fazem parte dos metabólitos secundários das plantas, são abundantemente encontrados nas frutas, e são chamados de compostos fenólicos (IGNAT et al., 2011).

As frutas *in natura* apresentam como desvantagem sua curta vida de prateleira, pois apresentam elevado teor de umidade, o que as tornam altamente perecíveis (BARBIERI e VIZZOTTO, 2012). Portanto, a industrialização das frutas mostra-se como uma alternativa para prolongar a vida útil desses alimentos, além de oferecer ao consumidor produtos diferenciados, mas que ainda apresentem os benefícios da fruta *in natura* (SOUZA et al., 2015). O foco das indústrias processadoras de frutas é prolongar a vida útil do produto, utilizando técnicas que aumentem a estabilidade do alimento, tornando-o menos perecível, mas que principalmente valorizem os compostos naturais presentes nas frutas (KROLOW, 2012).

Consumidores de produtos industrializados oriundos de frutas consideram que os benefícios proporcionados a saúde, devido a ação dos compostos antioxidantes e a tecnologia empregada para a formulação desses produtos, são critérios importantes para aumentar sua intenção de compra (ROMANO et al., 2015). Uma alternativa para a formulação de novos produtos à base de frutas é o Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG), pois é uma tecnologia capaz de extrair os compostos fenólicos das frutas mantendo suas propriedades naturais (BITTAR et al., 2013).

A tecnologia de MHG já foi empregada para a extração de sucos/extratos de uva e morango (BITTAR et al., 2013; TURK et al., 2017) utilizando apenas a radiação micro-ondas e a gravidade, porém somente o suco/extrato foi aproveitado. Trabalhos também apresentam o MHG como uma técnica de secagem de cebola (KHAN et al., 2016), algas (LÓPEZ-HORTAS et al., 2019), brócolis (FERREIRA et al., 2018) e casca de romã (TURRINI et al., 2019). No entanto, percebe-se que o MHG pode ser utilizado de forma simultânea, obtendo-se dois produtos (suco/extrato e produto pré-seco) em uma única extração.

Na literatura encontramos trabalhos que realizam a extração de sucos/extratos de frutas (BITTAR et al., 2013; CENDRES et al., 2011; CENDRES et al., 2012; CENDRES et al., 2014;

PÉRINO-ISSSARTIER et al., 2011; RAVI et al., 2017; TURK et al., 2018), porém não são descritos os destinos dos coprodutos da extração, que ainda podem conter componentes com potencial bioativo remanescentes no restante da fruta. Portanto, neste trabalho buscamos avaliar a possibilidade de reaproveitamento total das frutas vermelhas pelo processo MHG, utilizando abordagens diferentes na utilização das frutas.

Para a uva, busca-se avaliar se o processo por MHG é eficiente na remoção de água da fruta *in natura* para desidratação de uvas, proporcionando simultaneamente a obtenção de um extrato com os constituintes solúveis (compostos fenólicos) da uva. Para o morango, busca-se avaliar se o MHG é eficiente na extração das antocianinas quando associado à hidratação do coproduto de morango com diferentes solventes verdes. Já que apenas uma extração não é suficiente para extração total dos compostos antociânicos do morango. Com isso, buscamos aplicar o MHG para aproveitamento total dessas duas frutas ricas em compostos fenólicos.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar se o Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG) é viável para produção de fruta pré-desidratada e extrato de frutas. Ademais, busca-se estimar se o MHG apresenta alto impacto ambiental e vantagem econômica quando comparado a processos convencionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar se o MHG é eficiente na remoção de água das uvas *in natura*;

Verificar se o aquecimento do micro-ondas afeta negativamente os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante da uva pré-seca e extrato de uva quando comparado aos processos convencionais;

Avaliar se o uso de diferentes potências no MHG afeta negativamente a quantidade de compostos fenólicos extraídos, capacidade antioxidante e umidade do coproduto do morango;

Testar se a hidratação do coproduto de morango com diferentes solventes tem efeito positivo sobre o rendimento das antocianinas extraídas do morango por MHG;

Verificar se o método por MHG apresenta uma eficiência positiva na extração das antocianinas quando comparado ao método convencional;

Saber se o uso do MHG é viável economicamente e se apresenta baixo impacto ambiental quando comparado aos métodos convencionais de secagem e extração.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FRUTAS VERMELHAS

O grupo das frutas vermelhas é bastante consumido por pessoas que buscam manter uma alimentação equilibrada e nutritiva (HAJAZIMI et al., 2016). Apesar de serem chamadas de “vermelhas”, esse grupo de frutas também pode variar em sua coloração. As cascas podem ser mais ou menos avermelhadas ou, até mesmo, aproximando ao roxo escuro. Essas frutas têm como característica comum a elevada concentração de polifenóis e vitaminas atuando como antioxidantes (MACÊDO et al., 2017). Além disso, essas frutas também se caracterizam pelo elevado teor de água e baixo índice e carga glicêmica (CANUTO et al., 2016). Dentre as frutas vermelhas, as que são mais consumidas no Brasil são: morango (pseudofruto) e os frutos uva e açaí (ANUÁRIO, 2019).

A uva pertence ao gênero *Vitis*, família Vitaceae, caracterizando-se por ser amplamente popular e apreciada pela população. Quanto à sua produção, a uva é a quarta fruta mais produzida no Brasil (OCDE-FAO, 2015), chegando a produzir 1.592.242 toneladas no ano de 2018 (EMBRAPA, 2019). Ademais, em torno de 78 mil hectares estão distribuídos no extremo sul do país, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por ter aproximadamente 64% desses hectares (EMBRAPA, 2017). A época de cultivo das uvas depende muito da cultivar, região de cultivo, safra e manejo agrônômico do vinhedo. Na região sul, região de maior produção, seu cultivo ocorre entre os meses de janeiro a março (EMBRAPA, 2016).

Além disso, a uva apresenta um elevado potencial de comercialização e industrialização, pois além do seu consumo *in natura*, a uva tem grande distribuição para produção de vinhos, sucos, dentre outros derivados (EMBRAPA, 2017). Do ponto de vista ambiental, a utilização completa de uvas, como no caso das minimamente processadas (pré-secas), é um aspecto importante na redução de rejeitos, já que, a secagem da uva proporciona uma maior preservação da fruta, elevando seu tempo de prateleira (EMBRAPA, 2016; ESSALHI et al., 2018). Tendo-se em vista que o Brasil, por ser um país de grande atividade agrícola, destina ampla parte de suas safras para o processamento de bebidas e derivados (EMBRAPA, 2016), gerando, cerca de 20% do seu peso em resíduos sólidos (EMBRAPA, 2014).

Outra característica que propicia o consumo de uva é em virtude de apresentar uma rica fonte de vitamina C, minerais (potássio, cálcio, magnésio, dentre outros), fibras dietéticas e compostos fenólicos (DETONI et al., 2005; RIZZON et al., 2006). Dentre os compostos fenólicos, em torno de 60 a 70% encontram-se nas sementes da uva, 28-35% concentram-se na

pele e 10% na polpa (BERES et al., 2017). Ademais, os compostos fenólicos presentes na uva dividem-se em dois principais grupos, os não flavanoides e os flavanoides. Dentre os não flavanoides presentes na uva destacam-se os ácidos fenólicos e estilbenos, já os flavanoides são representados pelas antocianinas, flavonóis e flavan-3-ols (REBELLO et al., 2013).

O morango é pertencente ao gênero *Fragaria* da família Rosaceae. O Brasil é o maior produtor desta fruta, seu cultivo chega a ocupar uma área de 3.500 a 3.800 hectares, e sua produção é de 133.391 toneladas ao ano, sendo o estado do Rio Grande do Sul, o terceiro maior produtor de morango (aproximadamente 500 hectares) (ANTUNES & REISSER JÚNIOR, 2016). Ademais, sua demanda anual é de aproximadamente 175 milhões de plantas, sendo o morango uma das principais fontes socioeconômicas para agricultura familiar (ANTUNES & REISSER JÚNIOR, 2016). O consumo de morango *in natura* é a forma mais adequada para aproveitamento de suas propriedades. No entanto, a disponibilidade dessa fruta é limitada pela produção sazonal e alta perecibilidade, a qual depende da cultivar e do clima na região de cultivo. Seu cultivo varia de abril a outubro em regiões quentes, podendo estender-se até dezembro, em regiões mais frias como o sul do Brasil, quanto à perecibilidade dos morangos, eles duram em torno de 5 a 7 dias, em decorrência do elevado teor de água presente na fruta (FLORES CANTILLANO, 2016).

Neste sentido, os morangos podem ser processados por congelamento (KAMILOGLU, 2019), desidratação (fruto) (OLIVEIRA et al, 2019) e consumidos em diversas formas - como suco e demais bebidas à base da fruta (KAUR et al, 2019; ODRIUZOLA-SERRANO et al, 2016), geleias (SIMONOVIC et al, 2019), dentre outros. Nesses produtos a perda de qualidade é diretamente proporcional à temperatura e tempo ao qual o produto é exposto no processamento e comercialização (MOTA, 2006).

O morango é caracterizado pela presença de nutrientes (água, proteínas, gordura, minerais, carboidratos (fibras dietética)) e fitoquímicos (compostos fenólicos) (HOSSAIN et al., 2016). Além disso, atua como antioxidante em virtude de apresentar teores de vitamina C, minerais (potássio, sódio, magnésio, dentre outros) e compostos fenólicos como os ácidos fenólicos, taninos e flavonoides (apresentando compostos como perlagonidina, quercetina, catequina e ácido elágico) (RODRÍGUEZ-GUITIÉRREZ et al., 2019).

Desta forma, considerando as características nutritivas e fitoquímicas dos morangos e uvas e em virtude de atuarem potencialmente como antioxidantes, ajudando na diminuição no risco de doenças degenerativas e cardiovasculares, visa-se a importância em criar hábitos alimentares com base na ingestão dessas frutas (BISWAS et al., 2019).

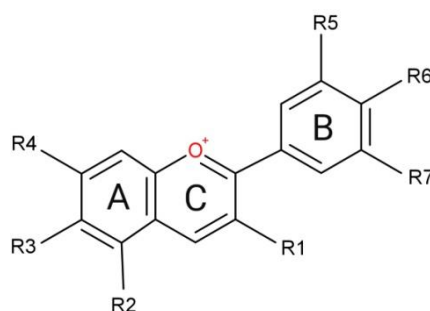
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS (ANTOCIANINAS)

Os compostos fenólicos são originários do metabolismo secundário de plantas e são encontrados amplamente em diversos alimentos. Esses compostos apresentam na sua estrutura um anel aromático contendo grupos hidroxilas podendo ser encontrados na sua forma simples ou polimerizada (LIMA et al., 2019). Os compostos fenólicos são divididos em vários grupos em virtude da estrutura em que se encontram, sendo os grupos principais constituídos pelos flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis) e não flavonoides (ácidos fenólicos, taninos e cumarinas) (ANGELO; JORGE, 2007).

Esses compostos provêm de fontes naturais, e possuem uma relação direta com a saúde quando inseridos na dieta dos seres humanos, podendo atuar como antioxidantes, anti-inflamatórios, antimicrobianos e anticâncer (LIMA et al., 2019). A presença desses compostos na dieta ou na inserção de produtos alimentícios ou farmacêuticos tem sido de grande interesse nas pesquisas atuais. Porém um dos fatores limitantes na atuação desses compostos é a sensibilidade que eles apresentam, mostrando-se sensíveis quando em contato com a luz, temperatura e ar (KHOSHNOUDI-NIA et al., 2020).

As antocianinas são pigmentos do vermelho ao azul, amplamente distribuídos em frutas e flores (NILE & PARK, 2014), além disso, elas são os compostos fenólicos majoritários encontrados nas frutas vermelhas. As antocianinas são glicosídeos ou acilglicosídeos de antocianidinas, constituídas por uma estrutura chamada *flavilium* formada por dois anéis aromáticos, que por sua vez encontram-se ligados a um anel heterocíclico (Figura 1) (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018). Na estrutura das antocianidinas estão presentes uma série de ligações duplas conjugadas que são responsáveis por formar o cromóforo da molécula (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018).

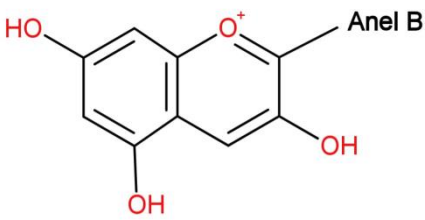
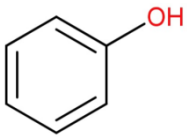
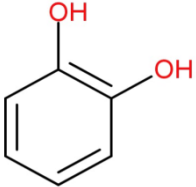
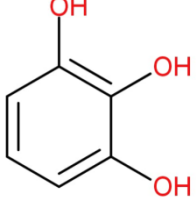
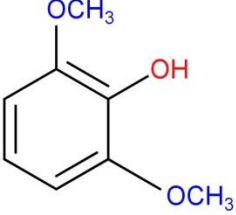
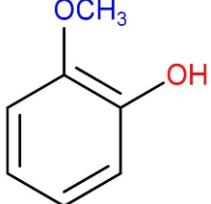
Figura 1 - Estrutura das antocianidinas

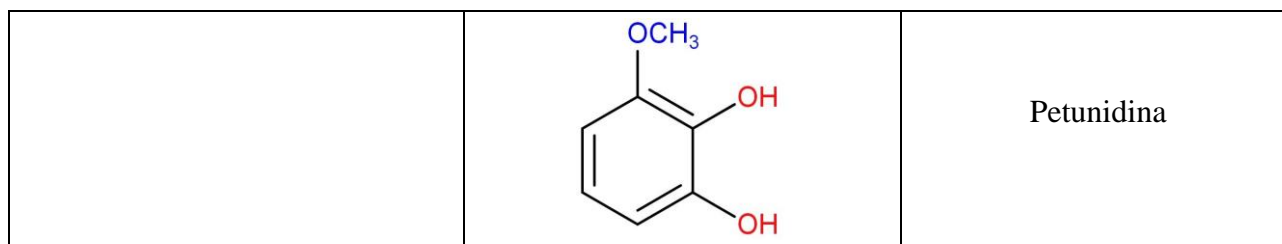


Fonte: Lopes et al. (2007)

As antocianidinas pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina são comumente encontradas em frutas vermelhas e se diferenciam de acordo com o número e o grau de metilação dos grupos hidroxila no anel B (Figura 1) (HARBONE, 1967). A coloração e estabilidade das antocianidinas são influenciadas pelo grau de hidroxilação e metilação, onde os grupos hidroxila são responsáveis por aumentar a tonalidade azul e reduzir a estabilidade da molécula. Em contrapartida os grupos metoxilas aumentam a tonalidade vermelha e tornam a molécula mais estável (BROUILLARD, 1982).

Quadro 1 - Estrutura das antocianidinas

Cátion <i>flavilium</i>	Anel B	Antocianidina
		Pelargonidina
		Cianidina
		Delphinidina
		Malvidina
		Peonidina



Fonte: Adaptado de Bobbio e Bobbio (1995)

As antocianinas, por serem glicosiladas e/ou acetiladas, são mais estáveis que as antocianidinas (OVANDO et al., 2009). As antocianinas monoglicosiladas e principalmente os diglicosídeos, apresentam maior estabilidade em pH neutro do que as agliconas, pois a presença de açúcar evita a degradação da molécula (FLESCHHUT et al., 2006). As antocianinas são geralmente encontradas na natureza glicosiladas com o açúcar glicose, porém outros açúcares podem estar associados à molécula, como a ramnose, xilose, galactose, arabinose e rutinose (SINOPOLI et al., 2019).

Além de serem glicosiladas, as antocianinas também podem estar aciladas com ácidos orgânicos alifáticos, como os ácidos acético, oxálico, láctico, malônico, succínico, málico, tartárico, glutárico, erúcico, e aromáticos, como os ácidos hidroxibenzóico, gálico, p-coumárico, caféico, hidroxicinâmico, ferúlico e sinápico (ZHAO et al., 2017). A acilação das antocianinas aumenta sua estabilidade química, tornando-as mais resistentes ao calor, luz, oxigênio e a mudanças de pH (ZHAO et al., 2017). Assim como ocorre com o número de glicosídeos, a molécula fica mais estável à medida que aumentam o número de grupos acilados nas antocianinas (ZHAO et al., 2017).

As antocianinas são reconhecidas por suas propriedades anti-inflamatórias e antimutagênicas, podendo ser consumidas com o propósito de prevenir doenças cardiovasculares (CASSIDY, 2018) e vários tipos de câncer (LAGE et al., 2020; LONG et al., 2018; MAZEWSKI et al., 2018; SU et al., 2018), além de serem capazes de auxiliar no controle da diabetes (GOWD et al., 2017) e a obesidade (VUGIC et al., 2020). As antocianinas podem ser consumidas como suplementos nutricionais, na forma de cápsulas (VUGIC et al., 2020) ou de frutas liofilizadas (KRIKORIAN et al., 2020) e como corantes naturais em alimentos, sendo um importante componente funcional que vem sendo explorado industrialmente (BILEK et al., 2017; PANIĆ et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

3.3 COMPOSIÇÃO FENÓLICA DO MORANGO E UVA

Dentre as classes que constituem a composição fenólica do morango e uva, as antocianinas são o grupo com maior abundância dessas frutas, ademais, está é a classe que proporciona a coloração do vermelho ao roxo dessas frutas. O grupo das antocianinas pertencentes à classe-mãe de moléculas classificada como flavanoides (IGNAT 2011). Para a uva, Colombo et al. (2020) encontrou concentrações que variaram de 266,17 a 550,61 mg de malvidina-3,5-diglicosídeo por kg de bagas de *in natura*, ademais, a antocianina majoritária encontrada na cultivar Vitória foi a malvidina-3,5-diglicosídeo apresentando concentração entre 35,19 a 34,65 mg por kg de bagas, também foram identificados glicosiladas de delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina, pelargonidina e malvidina.

Analisando dados da literatura, pode-se perceber uma variabilidade nas concentrações de antocianinas em diferentes cultivares, como demonstrado também nos estudos de Rebello et al. (2013) que para a cultivar BRS Violeta, encontraram teores de 3950 mg de malvidina-3,5-diglicosídeo por kg de fruta em base seca e Lago-Vanzela et al. (2011) para a cultivar Bordô, encontrou teores próximos a 1360 mg de malvidina-3,5-diglicosídeo por kg de fruta em base seca. Além disso, as uvas usadas para meio de comparação são todas uvas de mesa, ou seja, uvas do tipo *Vitis Labrusca*.

No morango, os trabalhos relatam menores concentrações de antocianinas, pois variam de 6,60 a 45,33 mg por 100 gramas de fruta em base seca para cultivar Seyhun e Camarosa, respectivamente. Além disso, seis compostos já foram identificados, sendo a cianidina e pelargonidina, ambas ligadas a açúcares glicosídeos e rutinosídeo, e a pelargonidina ligada a ácido acetil e malonil, ambas glicosiladas. Das antocianinas identificadas nesse estudo, a pelargonidina-3-glicosídeo foi o composto majoritário, apresentando concentrações entre 4,29 e 36,58 mg por 100 gramas para Seyhun e Camarosa, respectivamente (KELEBEK & SELLI, 2011). O estudo relatado por Buendía et al. (2010), apresentou concentrações que variaram de 20 a 46,6 mg por 100 gramas de fruta fresca para as cultivares Aguedilla e Coral, mostrando a variabilidade na concentração de antocianinas com base na cultivar estudada.

Outro grupo pertencente aos flavanoides é a classe dos flavonóis. Estes compostos possuem uma dupla ligação entre C-2 e C-3 e um grupo hidroxil na posição 3 (SHAHIDI & AMBIGAIPALAN, 2015). Dentre as cultivares de uvas estudadas para meio de comparação, observamos que para cultivar Vitória, a concentração total da classe de flavonóis expressos em mg de quercetina-3-glicosídeo por kg de bagas de uva variou de 38,51 a 65,5, dentre essa classe, o composto majoritário foi a quercetina-3-glicosídeo, com concentrações de 16,94 a 24,02 mg

de quercetina-3-glicosídeo por kg de bagas de uva, além da quercetina, compostos como miricetina, kaempferol, laricitrina, isorhamnetina e seringetina glicosilados também foram identificadas (COLOMBO et al., 2020). Um estudo relatado por Rebello et al. (2013), atestou que para a cultivar Violeta, a concentração de flavanóis foi de 153,4 mg de quercetina-3-glicosídeo por kg de fruta em base seca.

No morango, para a classe dos flavonóis, suas concentrações variaram de 1,71 a 5,02 mg por 100 gramas de fruta em base seca para as cultivares Seyhum e Osmanli, respectivamente. Ademais, a quercetina-3-glucuronida foi o composto majoritário da classe variando de 0,61 a 3,48 mg por 100 gramas de fruta em base seca para as mesmas cultivares. Também foram identificados compostos como quercetina-3-pentosídeo, kaempferol-3-glucosídeo e kaempferol coumárico. O somatório desses compostos relatados acima, proporcionaram concentrações que variaram de 1,5 e 3,4 mg por 100 gramas de fruta fresca foram encontradas por Buendía et al. (2011) para as cultivares Cisco e Macarena, respectivamente.

A classe dos ácidos fenólicos constituem-se de dois subgrupos, os ácidos hidroxibenzóico (estrutura C6-C1) e hidroxicinâmico (estrutura C6-C3), diferindo quanto às hidroxilas e metoxilas de seus anéis aromáticos (IGNAT, 2011; SHAHIDI & AMBIGAIPALAN, 2015).

Na uva (cultivar Vitória), a concentração de ácidos hidroxicinâmicos variou de 4,24 a 8,30 mg de ácido caftárico por kg de bagas de uva *in natura*. Ademais, foram identificados compostos como, ácido trans-caftárico, ácido trans e cis-coutárico, p-coumárico e ácido trans-fertárico (COLOMBO et al., 2020). O interessante neste trabalho, é que o resveratrol (estilbeno), composto conhecido das uvas, não foi identificado na cultivar Vitória (COLOMBO et al., 2020). Porém, seu isômero piceídeo foi identificado como trans-e-cis-resveratrol glicosídeo, sendo sua concentração de 0,77 a 1,34 mg de resveratrol por kg de bagas (COLOMBO et al., 2020). A concentração de ácidos hidroxicinâmicos para cultivar Violeta foi de 0,14 mg de resveratrol por kg de fruta em base seca (REBELLO et al., 2013). Já para a cultivar Bordô, a concentração encontrada foi de 20,91 mg de resveratrol por kg de fruta em base seca, mostrando a viabilidade na concentração desse composto de acordo com a cultivar estudada. (LAGO-VANZELA et al. 2011).

No morango, Kelebek & Selli (2011) já identificaram como ácidos fenólicos, o ácido p-coumárico, ácido benzóico e derivados de ácido ferúlico e cafeico. Suas concentrações variaram de 2,99 a 4,33 mg por 100 gramas de fruta em base seca, para cultivares Osmanli e Camarosa, respectivamente. O ácido fenólico majoritário dessa classe foi o ácido ferúlico variando de 1,02

a 2,05 mg por 100 g para Osmanli e Camarosa, respectivamente. O estudo realizado por Buendía et al. (2010) apresentou concentrações de ácidos fenólicos que variaram de 0,8 a 6,7 mg por 100 gramas de fruta para as cultivares Coral e Marina respectivamente. Ademais para o ácido elágico, foram encontrados valores entre 0,9 (Cultivares Aguedilla, Camarosa e Chiflón) e 2,1 (cultivar Cisco) mg por 100 gramas de fruta fresca (BUENDÍA et al., 2010).

Na classe dos taninos, encontram-se o grupo flavan-3-ol e as procianidinas. Os taninos podem encontrar-se na forma de condensados sendo oligômeros e polímeros de flavonoides e hidrolisáveis, sendo compostos com alto peso molecular (IGNAT, 2011; SHAHIDI & AMBIGAIPALAN, 2015).

Os compostos flavan-3-ol tiveram como composto majoritário na uva, a catequina, apresentando concentrações de 7,1 a 3,72 mg de catequina por kg de fruta *in natura*. Além disso, foram identificadas epicatequina e galocatequina. Para a cultivar Bordô, a concentração de flavan-3-ol foi de 1,2 mg catequina por kg de fruta em base seca (LAGO-VANZELA et al., 2011). Já na classe das procianidinas, foram identificados os compostos B1 e B2, sendo o composto majoritário a B1 apresentando uma concentração de 25,69 a 15,08 mg de catequina por kg de bagas de uva, ademais, a procianidina B4 característica das uvas, não foi identificada na cultivar Vitória (COLOMBO et al., 2020).

No morango, para a classe dos elagitaninos, Kelebek & Selli, (2011), encontraram valores entre 14,33 a 19,42 mg por 100 gramas de fruta em base seca para as cultivares Osmanli e Seyhun, respectivamente, ademais o composto majoritário desta classe foi o lambertianina C variando de 2,81 a 13,96 mg por 100 gramas de fruta em base seca para as mesmas cultivares citadas, ademais, ainda foram identificados compostos como gallu bis-HHDP glu e *sanguin-H6*. Concentrações entre 9,7 e 22,9 mg por 100 gramas de fruta fresca foram encontradas para as cultivares Macarena e Carmela, respectivamente (BUENDÍA et al., 2011).

Da classe dos flavan-3-ol apenas a catequina foi identificada, sendo que a sua concentração de 4,29 a 6,88 mg por 100 gramas de fruta em base seca (KELEBEK & SELLI, 2011). O estudo realizado por Buendía et al. (2011) atestou que as concentrações de flavan-3-ol variaram de 3,4 a 5,8 para cultivares Chiflón e Ventana, respectivamente. Com isso, é possível observar a grande diversidade de compostos fenólicos encontrados na uva e morango, sendo muitos desses compostos específicos para cada fruta, dependendo da classe a ser estudada. Além disso, é possível observar uma diversidade na concentração desses compostos quando associado a diferentes cultivares.

3.4 ANTIOXIDANTES

Ao longo dos anos, o termo antioxidante já passou por muitas transformações. Esse termo já foi associado à prevenção do consumo de oxigênio, assim como na oxidação de gorduras insaturadas. Além disso, compostos potencialmente antioxidantes foram considerados aditivos alimentares conservando o valor nutritivo contra oxidação, dentre outros (COMERT; GOKMEN, 2018). De acordo com o Código de Regulamentação Federal do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), os antioxidantes são inibidores do processo de oxidação, sendo capazes de retardar ou inibir a formação de radicais livres, assim como interrompendo a propagação desses radicais. Ademais, a ação dos antioxidantes ajuda na prevenção de doenças associadas ao estresse oxidativo (BREWER, 2011; SHARIDI; AMBIGAIPALAN, 2015). Por conta disso, a importância na ingestão de alimentos que apresentem características antioxidantes.

Antioxidantes sintéticos como hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) foram desenvolvidos para retardar oxidações em alimento, sendo a dosagem permitida na adição em alimentos de 200 mg/kg expresso no teor de gordura do produto, segundo a Food and Drug Administration (FDA) (FREITAS et al., 2015). Porém, estudos mostram que a produção, uso ou descarte e outras liberações não intencionais desses antioxidantes sintéticos, podem vir a contaminar o meio ambiente, proporcionando assim uma alta toxicidade e perda de nutrientes (YANG et al., 2018).

Um estudo com embriões e larvas de peixe-zebra monitorados por 5 dias, mostraram que a exposição a BHA, TBHQ, BHT e AO2246, causaram mortalidades dependendo da concentração e tempo de exposição. Sua toxicidade para esses compostos foram AO2246 (5,2 μ M), TBHQ (55,4 μ M), BHA (99,7 μ M) e BHT (>200 μ M) (YANG et al., 2018). Ademais, Pateis et al. (2018) em um estudo com ratos, observou que o antioxidante BHA proporcionou a inibição de vias biossintéticas e a desintoxicação de amônia, que são dependentes do ATP gerado na mitocôndria. Além disso, foi observado que o BHA estimula a produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) em mitocôndrias isoladas (PATEIS et al., 2018). Com base nos exemplos citados acima, sabe-se que vitaminas, compostos de enxofre e fenólicos são fontes antioxidantes naturais, encontrados em abundância em ervas, especiarias, vegetais e frutas. Sendo esses compostos possíveis substituintes para o uso de antioxidantes sintéticos (HOYOS-ARBELÁEZ et al., 2017).

Alguns estudos relatam os efeitos fisiológicos proporcionados pela atuação desses antioxidantes. Para a vitamina E e selênio foi observado que atuam inibindo reações no estágio

inicial de oxidação, assim como reduzindo a formação de tumores (SHAMBERGER & RUDOLPH, 1966). Também observou-se que a Vitamina C, os carotenoides e polifenóis mostram-se efetivos na prevenção contra o câncer e doenças cardiovasculares (POPPEL, 1993; SHAMBERGER & RUDOLPH, 1966). Os flavanoides apresentaram efeito na redução do desenvolvimento de doenças cardíacas coronária em homens idosos (HERTOG et al., 1993). Esses são apenas alguns exemplos dentre tantos já estudados, comprovando a importância em uma dieta com antioxidantes naturais para redução da oxidação no organismo, prevenindo o estresse oxidativo (COMERT; GOKMEN, 2018).

Uma das formas de mensurar a capacidade antioxidante de alimentos é pela técnica *in vitro* conhecida por capacidade de absorção de radicais de oxigênio (ORAC). Esta análise utiliza-se o gerador de radical 2,2 – Azobis (2-amidinopropano) dihidroclorato (AAPH), sendo um dos precursores de radicais livres (radical peroxila) mais prevalentes na biologia humana. Desta forma, o ensaio permite considerar o tempo de inibição e o grau de inibição da ação dos radicais livres causados por antioxidantes (PRIOR, 2015). A fluoresceína atua como alvo para o ataque dos radicais peroxil, sendo monitorado e medido o quanto a amostra protegeu as moléculas vulneráveis da oxidação dos radicais livres. Assim, quanto menor for a perda de fluoresceína no ensaio, maior o efeito antioxidante da amostra em análise (SCHAICH et al., 2015).

Considerando os efeitos benéficos que os compostos antioxidantes proporcionam, tem-se a importância em realizar métodos analíticos para medição da sua atividade antioxidante. Podendo ser medidas para avaliar a capacidade dos antioxidantes em inibirem a oxidação de um sistema modelo, assim como para avaliar a capacidade do antioxidante saciar os radicais livres por doação de hidrogênio ou transferência de elétrons (SHARIDI; AMBIGAIPALAN 2015). Além disso, a medição da atividade antioxidante é realizada para comparação significativa de alimentos ou produtos comerciais, como padrões de qualidade para questões regulatórias e saúde (SHARIDI; AMBIGAIPALAN 2015).

3.5 PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS

O processo de desidratação de uvas, além de gerar um novo produto ao mercado, também proporciona uma maior preservação da fruta e um aumento na sua vida de prateleira (BENNETT et al., 2011). Neste processo, ocorre a remoção de água *in situ* da fruta promovendo diminuição no seu teor de umidade (ADILETTA et al., 2016). Este fato permite que ocorra a diminuição das reações físicas e bioquímicas ocorrentes na fruta, permitindo a inibição do

crescimento de micro-organismos, diminuição da degradação enzimática, dentre outras (WANG et al., 2017). Dentre as vantagens na produção de uvas desidratadas está a redução no peso e granel do produto, com conseqüente diminuição dos custos em embalagem, armazenamento e transportes (WANG et al., 2016). Além disso, como há a remoção da água, os demais constituintes presentes na fruta, acabam concentrando-se em virtude de não estarem diluídos na água *in situ* da mesma (BENNETT et al., 2011).

Uma das dificuldades durante o processo de desidratação de uvas é em decorrência da pele cerosa que as uvas apresentam na sua constituição (OLIVATI et al., 2019). Essa pele faz com que seja difícil a evaporação da água *in situ*, sendo necessário um pré-tratamento das bagas de uva antes da sua secagem por completo (OLIVATI et al., 2019). Esse pré-tratamento ajuda na suavização da casca cerosa das bagas, permitindo que a água evapore com maior facilidade e proporcionando também a melhora na qualidade do produto (KHIARI, et al., 2019). Dentre os pré-tratamentos utilizados, existe uma divisão entre os pré-tratamentos químicos e físicos.

Nos pré-tratamentos físicos, são utilizados métodos térmicos ou não térmicos. Esse processo atinge a cera presente nas bagas e forma pequenas fendas que ajudam a acelerar o processo de secagem (CARRANZA-CONCHA et al., 2012). Dentre os tratamentos utilizando processo físico, encontram-se a abrasão superficial, ultrassom, campo elétrico pulsado, alta pressão hidrostática e branqueamento, no qual pode se ter uso de água quente, vapor, impacto de vapor superaquecido, aquecimento ôhmico e micro-ondas (DENG et al., 2017). Já o pré-tratamento químico, consiste em colocar as bagas em um preparo químico, permitindo assim a dissolução da cera presente nas bagas, afetando as propriedades de cinética durante a secagem e algumas propriedades antimicrobianas (ESMAILI et al., 2007; DENG et al., 2017). Neste tratamento, existem as soluções químicas que podem ser hiperosmóticas, alcalinas, sulfita, ácidas, dentre outras; e as com tratamento com gás no caso do dióxido de enxofre, dióxido de carbono e ozônio (ESMAILI et al., 2007; DENG et al., 2017).

Apesar do pré-tratamento ser utilizado como auxílio na desidratação de uvas, eles também apresentam suas desvantagens quanto ao seu uso. Por exemplo, nos pré-tratamentos químicos, a qualidade do produto final pode vir a ser alterada quando a solução química for utilizada em excesso (KHIANI et al., 2019). Além disso, pode haver contaminação ao meio ambiente e riscos à saúde, em virtude dos gases utilizados, havendo poluição ao ar e usos de reagentes químicos (KHIANI et al., 2019). Em pré-tratamentos físicos, pode ocorrer o escurecimento do produto, já que não há inativação da atividade da polifenol oxidase (PPO) (DI MATTEO et al., 2000). Além disso, uvas expostas a processos que necessitem de aquecimento por um longo período, podem vir a promover a degradação de compostos bioativos

presentes na uva e diminuição de nutrientes no produto desidratado (CARRANZA-CONCHA et al., 2012).

A Tabela 1 aborda trabalhos que utilizaram pré-tratamentos físicos e químicos durante o processo de desidratação de uvas mostrando os diferentes tratamentos utilizados para sua produção. Esses trabalhos tiveram como objetivos ajudar a acelerar o processo de desidratação e melhorar a qualidade do produto final. Foi feita uma pesquisa entre os anos de 2000 a 2020 tendo como base de dados Science Direct, sendo pesquisados no dia 5 de fevereiro de 2020.

Tabela 1 - Trabalhos que abordam o uso de pré-tratamentos físicos e químicos com seus respectivos tratamentos utilizados para desidratação de uvas.

Ano	Autores	Pré-tratamento	Tratamento utilizado
2000	Di Matteo et al.	Físico	Imersão das uvas em uma solução aquosa 2% de Oleato de etila e carbonato de potássio (K_2CO_3); Abrasão da casca de uva em um agitador com paredes cobertas por revestimento com folhas abrasivas.
2001	Pahlavanzadeh et al.	Químico	Imersão das uvas em soluções de hidróxido de sódio (NaOH); (K_2CO_3) em diferentes tempos e temperatura.
2002	Doymaz & Pala	Químico	Imersão das uvas em soluções de K_2CO_3 ; Emulsão alcalina de oleato de etila.
2005	Salengke & Sastry	Físico	Pré-tratamento utilizando aquecimento ôhmico.
2006	Doymaz	Químico	Imersão das uvas em soluções de Oleato de etila; K_2CO_3 ; NaOH; Carbonato de sódio (Na_2CO_3).
2007	Esmaili et al.	Químico	Imersão das uvas em soluções de Oleato de etila; Emulsão comercial alcalina (Óleo Paksan); Água quente.

2008	Dev et al.	Físico	Pré-tratamento utilizando Campo elétrico pulsado; Micro-ondas.
2012	Doymaz & Altiner	Químico	Imersão das uvas em uma solução de 4% K ₂ CO ₃ + 1% de azeite.
2012	Bingol et al.	Físico	Efeito do tempo e temperatura na imersão da uva em diferentes soluções.
2012	Carranza-Concha et al.	Químico	Imersão das uvas em solução de NaOH.
2013	Bai et al.	Físico	Branqueamento por impacto de ar quente em diferentes temperaturas e tempos.
2014	Singh et al.	Químico	Imersão das uvas em solução de K ₂ CO ₃ e Oleato de etila, com variação de temperatura.
2014	Senadeera et al.	Físico	Pré-tratamento por abrasão em agitador cujas paredes foram cobertas por revestimento com folhas abrasivas.
2014	Wang et al.	Físico	Uso da maceração carbônica.
2015	Mandal & Thakur	Química	Imersão das uvas em refrigerante (soda dip); lixívia dourado (golden bleach); xarope de açúcar.
2015	Adiletta et al.	Físico	Abrasão da casca de uva em um tambor rotativo motorizado em acrílico, revestido com uma lixa.
2019	Olivati et al.	Químico	Imersão das uvas em azeite de oliva.

Fonte: Autor

Com base na tabela acima, nota-se que houve uma diminuição de trabalhos abordando pré-tratamentos para desidratação de uvas nos últimos anos. Porém, existem muitas tecnologias inovadoras que ainda podem vir a ser estudadas para uso no pré-tratamento de desidratação de uvas (p. ex: Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG)).

3.6 EXTRAÇÃO ORGÂNICA vs EXTRAÇÃO VERDE

Devido aos benefícios à saúde proporcionados pelo consumo de compostos fenólicos, muitas técnicas de extração foram utilizadas a fim de extraí-los das frutas para aplicação durante a fabricação de produtos (alimentícios e farmacêuticos). Contudo utilizam solventes orgânicos, que podem acarretar na degradação desses compostos, pois estes podem ocasionar mudanças na estrutura dos compostos fenólicos, facilitando a quebra de complexos (como no caso das antocianinas onde ocorre a quebra dos complexos com metais e co-pigmentos), assim como a liberação de enzimas oxidativas (GARCIA-SALAS et al., 2010; ZILL-E-HUMA et al., 2009). Além disso, o uso de solvente orgânico pode ser nocivo à saúde humana e gerar uma grande quantidade de resíduos, que resulta em um gasto adicional, pois esse resíduo orgânico deve ser tratado adequadamente para o descarte (LI et al., 2013; ALEXANDRE et al., 2017). Em decorrência disso, tem-se buscado metodologias que possam minimizar os problemas ambientais causados pela utilização de solventes orgânicos, assim como reduzir custos durante o processo e ter maior segurança sobre a saúde e o meio ambiente (BI et al., 2013).

Na Tabela 2, encontram-se artigos que abordam a extração de antocianinas do morango utilizando solventes orgânicos para diversas finalidades, podendo ser utilizadas para extração exaustiva dos compostos fenólicos ou como parâmetro para avaliar o efeito de diferentes tratamentos (p. ex: temperatura, revestimentos comestíveis, armazenamento, dentre outros). Além disso, ao realizar a busca dos artigos observou-se que os principais utensílios utilizados na extração das antocianinas do morango eram maceração, agitação magnética, ultra-turrax, banho com agitação, ultrassom, centrífuga e filtração. Os dados (artigos) foram extraídos da base de dados Science Direct, dentre os anos de 2010-2020, sendo pesquisados no dia 6 de fevereiro de 2020.

Tabela 2 - Trabalhos que abordam a extração de compostos antociânicos do morango com auxílio de solvente orgânico.

Ano	Autores	Solventes utilizados	Objetivo da extração
2020	Martinsen et al. Nguyen et al. Wang et al. Li et al. Rodrigues et al. López-Ortiz et al.	Metanol acidificado com ácido clorídrico em proporções 0,1%, 1%; Metanol e água (8:2; v/v) acidificado 0,1% com ácido clorídrico; Acetona; Tampão cloreto de potássio pH 1,0.	Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes temperaturas durante o processo e armazenamento de morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do revestimento no morango com cloreto de cálcio e nano-quitosana; Extração das antocianinas para avaliar modificações genéticas no morango; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da exposição de morangos pós-colheita em atmosfera elevada em dióxido de carbono (CO ₂); Extração das antocianinas por um procedimento rápido de extração sólido-líquido seguido de limpeza d-SPE; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da secagem em morangos.
2019	Zhang et al. Li et al. Li et al. Li et al. Bose et al. Nowicka et al.	Metanol acidificado 0,1% com ácido clorídrico; Acetona; Metanol, água e ácido acético (80:20:0,5; v/v);	Extração das antocianinas para avaliar o perfil do transcriptoma na coloração do morango em alta temperatura; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do CO ₂ no armazenamento pós-colheita de morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da sacarose exógena no armazenamento pós-colheita de morangos;

Niziol et al.	Etanol e água (70:30; v/v) acidificado 0,1% com ácido clorídrico; Metanol e água (70:30; v/v) acidificado 1,5% com ácido fórmico.	Extração das antocianinas para avaliar o efeito da radiação ultravioleta (UV-C) no armazenamento (7 dias- 4 °C) de morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da aplicação de oligossacarídeo de alginato na pós-colheita de morangos; Extração das antocianinas para avaliar o conteúdo fenólico de 90 cultivares de morango; Extração das antocianinas para verificar imagens por espectrometria de massa para aprimoramento de nanopartículas de prata (Ag ¹⁰⁹) de morangos.	
2018	Dhital et al. Weber et al. Flores-Félix et al. Langer et al. Avalos-Llano et al. Duarte et al. Xu et al. Buve et al. Ariza et al. Forges et al. Lu et al.	Metanol acidificado 1% com ácido clorídrico; Metanol acidificado 3% com ácido fórmico; Metanol e água (80:20; v/v); Metanol e água (80:20; v/v) acidificado com 0,1% de ácido clorídrico; Etanol, água (70:30; v/v) acidificado 0,1% com ácido clorídrico; Etanol e água (70:30; v/v); Etanol e água (80:20; v/v).	Extração das antocianinas para avaliar o efeito de revestimentos comestíveis e avaliação da qualidade dos morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da aplicação foliar de silício combinado com o extrato de <i>Ascophyllum nodosum</i> (alga marinha) em morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da inoculação de cepas bacterianas probióticas do gênero <i>Plyllobacterium</i> e <i>Rhizobium</i> em morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do tratamento térmico na composição dos morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da luz pulsada na qualidade e propriedades dos morangos;

		<p>Extração da antocianina pelargonidina-3-glicosídeo (P-3-G) para avaliar o efeito do extrato de morango em modelo <i>in vivo</i>;</p> <p>Extração da P-3-G para avaliar o efeito do extrato de morango contra estresse oxidativo;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito de mudanças nas propriedades do suco de morango durante armazenamento;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito da bioacessibilidade e potencial biodisponibilidade para melhoramento de morango;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito da radiação UV-C na sensibilidade e propriedade de 3 cultivares de morango;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito da exposição do morango ao oxigênio superatmosférico durante armazenamento.</p>	
2017	Sato et al.	Metanol acidificado 1% com ácido clorídrico;	Extração das antocianinas para avaliar o efeito da temperatura e pressão durante extração do morango;
	Dong & Wang	Metanol e água (80:20; v/v);	Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes tipos de revestimento para melhorar a qualidade de morangos;
	Adak et al.	Etanol acidificado 1,5% com ácido clorídrico;	Extração das antocianinas para avaliar o efeito do infravermelho na secagem de morangos;
	Octavia & Choo	Dióxido de carbono supercrítico + Água, Etanol ou Acetona.	Extração das antocianinas para avaliar o efeito do armazenamento refrigerado 4 °C por 6 dias em morangos;
	Chaves et al.		

			Extração das antocianinas para avaliar o perfil fenólico de 7 cultivares do morango.
2016	Lixiang et al. Velde et al. Canuto et al. Chen et al.	Metanol acidificado com ácido clorídrico em proporções 0,2%, 1%; Metanol, água e ácido acético (80:20:0,5; v/v).	Extração das antocianinas para avaliar o efeito de filmes plásticos seletivos coloridos com qualidade de luz em morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da nebulização com ácido peracético em diferentes concentrações e tempo de exposição dos morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da extração sólido-líquido em morangos e validação do método; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de soluções de ácido abscísico e água no déficit hídrico pós-colheita no progresso da senescência de morangos.
2015	Fernández-Lara et al. Zhu et al. Song et al. Severo et al. Kosinska-Cagnazzo et al. Tudor et al. Marszalek et al. Dias et al.	Metanol acidificado 1% com ácido clorídrico; Etanol acidificado 1% com ácido clorídrico; Etanol e água (99,5:0,5; v/v); Acetona, metanol, água e ácido fórmico (40:40:20:0,1; v/v); Acetona, água, ácido fórmico (70:29,9:0,1; v/v);	Extração das antocianinas para avaliar a composição fenólica de 4 cultivares de morango; Extração das antocianinas para avaliar o efeito da bioatividade <i>in vitro</i> e composição química de várias partes do morango; Extração das antocianinas para avaliar o efeito das proteínas responsáveis pela biossíntese de flavanóides e antocianinas em diferentes estágios de maturação dos morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do tratamento pós-colheita com UV-C em morangos;

		Metanol, água e ácido clorídrico (80:19,9:0,1; v/v); Metanol e água (80:20; v/v).		Extração das antocianinas para avaliar o efeito da digestão <i>in vitro</i> em condições fisiológicas, para acompanhar absorção intestinal de compostos extraídos do morango; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do armazenamento de morangos em diferentes temperaturas por 7 dias; Extração das antocianinas para avaliar o efeito do tratamento com dióxido de carbono supercrítico em morangos, variando pressão, tempo e temperatura; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes procedimentos de extração em morangos e seu potencial antioxidante.
2014	Sun et al. Souza et al. Gunduz & Ozdemir Xu et al. Álvarez-Fernández et al.	Metanol, água e ácido fórmico (60:40:0,1; v/v); Metanol e água (50:50; v/v); Acetona e água (70:30; v/v); Acetona, água, ácido acético (70:29,5:0,5; v/v); Metanol e água (80:20; v/v); Metanol acidificado 1% ácido ascórbico.		Extração das antocianinas para avaliar a composição fenólica de duas linhagens de morango; Extração das antocianinas para avaliar a composição fenólica de morangos de Minas Gerais e São Paulo; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes genótipos e condições de crescimento na composição fenólica de morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de tratamento com cálcio em duas linhagens de morango;

		Extração das antocianinas para avaliar o efeito do processo de fermentação na composição fenólica dos morangos.
2013	Holzwarth et al. Terefe et al. Ubeda et al. Li et al. Flores et al. Gol et al. Bodelón et al.	<p>Metanol acidificado 1% com ácido clorídrico;</p> <p>Metanol, água, ácido fórmico (80:19:0,1; v/v);</p> <p>Acetona;</p> <p>Metanol;</p> <p>Etanol;</p> <p>Acetona, metanol, água, ácido fórmico (40:40:20:0,1; v/v);</p> <p>Metanol e água (70:30; v/v);</p> <p>Etanol e água (80:20; v/v);</p> <p>Metanol, ácido acético e água (25:1:24; v/v).</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito de inibidores de polifenoloxidasas e seu impacto sobre a composição química dos morango;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito da alta pressão em condições de processamento comercial com pasteurização térmica e armazenamento refrigerado em morangos;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o método de extração para composição fenólica e atividade antioxidante na produção de vinagres de morango;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o perfil protéico em diferentes maturações do morango e seu vínculo com a fisiologia do amadurecimento;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito da metil jasmonato na capacidade antioxidante de morangos e seu potencial anti-inflamatório;</p> <p>Extração das antocianinas para avaliar o efeito do revestimento com carboximetilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose combinados a quitosana para melhorar a qualidade e prazo de validade dos morangos;</p>

			Extração das antocianinas para avaliar o efeito de tratamentos com alta pressão e armazenamento a frio em morangos.
2012	Fernandes et al. Holzwarth et al. Aaby et al. Crecente-Campo et al. Fan et al.	Etanol; Metanol acidificado 0,1% com ácido clorídrico; Acetona.	Extração das antocianinas para avaliar o efeito em morangos cultivados com manejo integrado de pragas e agricultura orgânica; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes condições de congelamento e descongelamento em morangos; Extração das antocianinas para avaliar a composição fenólica de 27 cultivares de morango e alterações durante amadurecimento; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de práticas agrícolas orgânicas e convencionais em morangos; Extração das antocianinas para avaliar o efeito de mulch plástico e mulch plástico com tampas de linhas vs linhas emaranhadas em morangos com diferentes épocas de colheita e estação de crescimento.
2011	Pineli et al. Oliveira et al.	Acetona e água (80:20; v/v); Etanol e água (96:4; v/v).	Extração das antocianinas para avaliar os estágios de maturação dos morangos quanto às características físicas, químicas e <i>in vitro</i> ; Extração das antocianinas para avaliar a influência do amadurecimento do morango quanto a composição fenólica e capacidade antioxidante.
2010	Simirgiotis & Schmeda-Hirschamann	Metanol acidificado 1% com ácido fórmico;	Extração das antocianinas para avaliar a composição fenólica de diferentes partes da planta e fruto;

Odrizola-Serrano et al.	Metanol e ácido clorídrico (40:10; v/v);	Extração das antocianinas para avaliar o efeito de diferentes
Ordidge et al.	Metanol;	atmosferas de embalagens contendo morangos armazenados por 21
Barros et al.	Acetona, água, ácido acético	dias a 4° C;
Serçe et al.	(70:29,5:0,5; v/v).	Extração das antocianinas para avaliar os níveis de fitoquímicos cultivados em morangos sobre filmes plásticos em transparência UV; Extração das antocianinas para avaliar a composição química dos morangos e suas propriedades antioxidantes; Extração das antocianinas para avaliar a composição química dos morangos e sua atividade antioxidante.

Fonte: Autor, 2020.

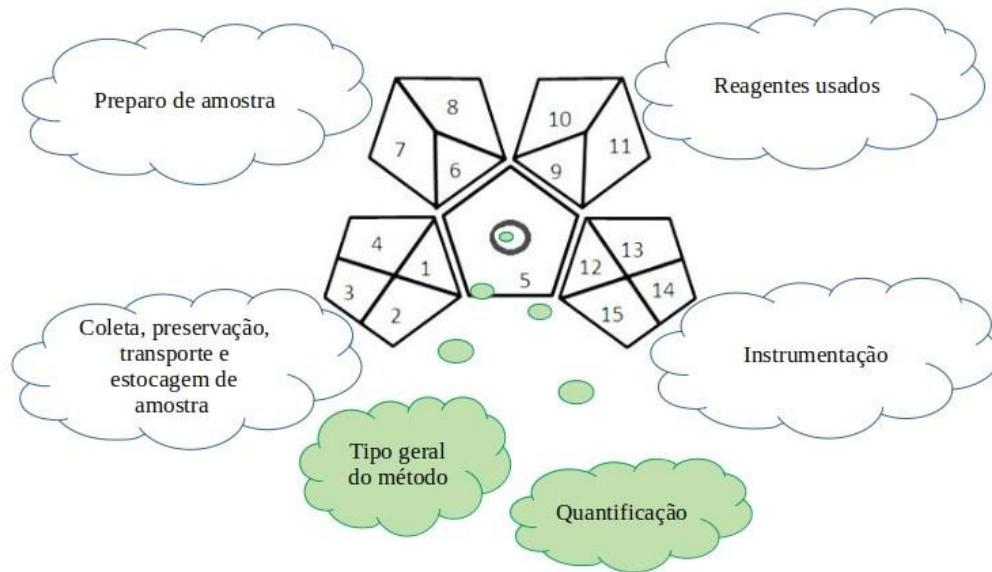
Desta forma, um novo conceito de extração vem sendo abordado nos últimos anos, o termo extração verde (ANASTAS; WARNER 1998). Esse novo conceito busca utilizar recursos inovadores, que possibilitem um bom rendimento de extração com diminuição nos custos operacionais, além de buscar recursos renováveis, com baixo gasto de energia e utilizando solventes alternativos, contribuindo assim com a preservação do meio ambiente (CHEMAT et al., 2012; TURK et al., 2017). Para avaliar e quantificar o impacto ambiental de uma metodologia analítica, Płotka-Wasyłka (2018) criou a ferramenta GAPI (Green Analytical Procedure Index), no qual todo processo analítico é avaliado, permitindo detectar os pontos fracos do processo bem como distinguir rapidamente qual método de extração é mais amigável ambientalmente.

A ferramenta GAPI é composta por um símbolo formado por cinco pentagramas (Figura 2), no qual são avaliados os parâmetros de preparo da amostra, instrumentação, reagentes e solventes (Quadro 2) (PŁOTKA-WASYLKA, 2018). O impacto ambiental de cada etapa é representado por cores, mensurando-o como baixo (verde), médio (amarelo) e alto (vermelho) (PŁOTKA-WASYLKA, 2018). Desta forma, o GAPI fornece informações importantes sobre os processos analíticos, sendo uma ferramenta que contribui para comprovar que os métodos de extração verde causam baixo impacto ambiental.

Quadro 2 - Parâmetros avaliados no GAPI

Preparo de amostra	Reagentes e solventes	Instrumentação
(1) Coleta	(9) Quantidade	(12) Energia
(2) Conservação	(10) Perigo à saúde	(13) Risco ocupacional
(3) Transporte	(11) Risco à segurança	(14) Resíduos
(4) Armazenamento		(15) Tratamento de resíduos
(5) Tipo do método: direto ou indireto		
(6) Escala da extração		
(7) Solventes e reagentes utilizados		
(8) Tratamentos adicionais		

Figura 2 - Pictograma empregado na ferramenta GAPI



Fonte: Adaptado de Plotka-Wasyłka (2018)

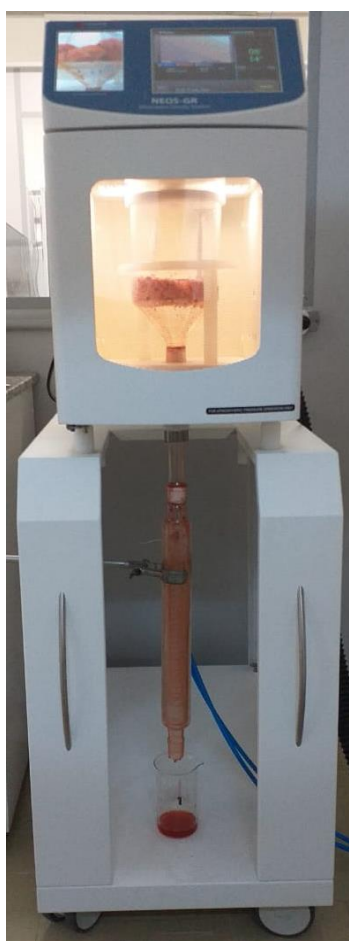
3.7 MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE

O Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG) é uma técnica de extração com abordagem sustentável. Essa técnica visa utilizar recursos inovadores que gerem bons rendimentos de extração e diminuição de custos operacionais, bem como a não utilização de solventes, já que o solvente é a própria água pertencente à fruta, contribuindo assim, para uma melhor preservação do meio ambiente (CHEMAT et al., 2012; TURK et al., 2017).

Desenvolvido por Vian et al. (2008), o MHG consiste de uma cavidade de um forno de micro-ondas (similar ao comercial, porém invertido) que combina o aquecimento do micro-ondas e a gravidade à pressão atmosférica, como demonstrado na Figura 3. O MHG em sua constituição apresenta um sensor de temperatura infravermelho e frasco de vidro com rede de filtros (onde transcorre os compostos) e tampa de politetrafluoretileno (PTFE) (CENDRES et al., 2013). A parte inferior, é constituída por um condensador de vidro que encontra-se conectado a um banho ultra-termostático a 10 °C, para instantâneo resfriamento do extrato condensado (CENDRES et al., 2013). A elaboração deste equipamento teve como intuito realizar extrações de pigmentos, componentes aromáticos e antioxidantes de diferentes tipos de plantas (LI et al., 2013), além disso, sua aplicação pode ocorrer em escala laboratorial e industrial como já relatado por Périno et al. (2016) na extração de polifenóis em alface em um MHG piloto.

Nesse sistema o material a ser extraído ou seco (p. ex. frutas) é acondicionado no suporte do forno sem a adição de solvente, a irradiação do micro-ondas penetra no material, interagindo com os compostos polares, proporcionando assim, um aquecimento por condução iônica ou rotação de dipolo (JANGHEL et al., 2015). Esse processo gera um aumento na pressão interna da célula vegetal, excedendo a capacidade de expansão das glândulas, promovendo o fenômeno de estresse térmico das estruturas celulares, com conseqüentemente ruptura da parede celular (LI et al., 2013). Essa ruptura promove a evaporação da água *in situ* e a hidrodifusão dos compostos que são liberados da fruta e recolhidos por gravidade na parte inferior do equipamento (CHEMAT et al., 2012). A temperatura do sistema é mantida baixa devido a um sistema de resfriamento conectado a um condensador, o qual resfria e coleta o extrato simultaneamente (EZEKIE et al., 2017).

Figura 3 - Modelo do Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG)



Fonte: Autor, 2020

A principal vantagem do uso do MHG está associada ao tempo de extração, relativamente baixo comparado aos demais processos convencionais, além do reduzido gasto de energia no processo (PERINO et al., 2016). Estudos relatam ainda que as extrações por MHG não afetam os atributos qualitativos, como os sólidos solúveis, pH, acidez titulável e parâmetros de cor, bem como parâmetros sensoriais do produto (BINELLO et al., 2014; TURK et al., 2017). Além disso, proporcionam um produto com concentrações elevadas de compostos bioativos tanto para os extratos, como nos produtos oriundos da secagem durante o processo por MHG (ALEXANDRE et al., 2017).

Devido as suas vantagens, o MHG vem sendo utilizado para diversos fins, principalmente na extração de óleos essenciais, na extração de compostos bioativos não voláteis, obtenção de sucos e como método de secagem (PERINO et al., 2016).

Em relação aos trabalhos utilizando o processo por MHG, Turk et al. (2017) aborda o uso do MHG para o preparo de suco de morango, onde é avaliado parâmetros como ácidos, açúcares e compostos voláteis do suco (TURK et al., 2017). Desta forma, tendo-se em vista a geração de resíduos durante o processo de suco, atenta-se ao uso do MHG também como meio de recuperar os fitoquímicos ainda presentes nos coprodutos, os quais muitas vezes são descartados pelas indústrias (SERAFINI et al., 2009). Uma forma de aumentar a extração desses compostos é fazer hidratações destes coprodutos, uma vez que os coprodutos das frutas contêm baixo conteúdo de água.

Simultaneamente à extração, o MHG é capaz de promover a secagem de frutas devido ao aquecimento ocasionado pela penetração das ondas eletromagnéticas na superfície e interior da fruta, e conseqüentemente evaporação da água (CARRANZA-CONCHA et al., 2012). A retirada da água resulta em um produto com elevado valor nutricional, uma vez que os demais constituintes da fruta, como os nutrientes, fibras, compostos fenólicos se tornam mais concentrados (BENNETT et al., 2011). Além disso, a secagem é uma forma de preservar os compostos da fruta, uma vez que a retirada da água proporciona uma diminuição na velocidade das reações (p. ex. deterioração por micro-organismos, oxidação enzimática, escurecimento enzimático) (WANG et al., 2017). E em decorrência do processo de secagem ter sido realizado apenas para secagem de cebola (WANG et al., 2017), micro-algas (LÓPEZ-HORTAS et al., 2019), brócolis (FERREIRA et al., 2018) e casca de romã (TURRINI et al., 2019), percebe-se o quão inovador o método por MHG pode ser para desidratação de frutas.

3.8 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica é uma ferramenta utilizada com o intuito de avaliar a eficiência econômica dos projetos em análise, onde são utilizados custos aproximados de produção, tamanho de equipamento, dentre outros (TURTON et al., 2012). Desta forma, tornando-se uma grande ferramenta de comparação para avaliar processos convencionais e inovadores. Com a análise econômica é possível avaliar processos em escala laboratorial e industrial, custos para fabricação de produtos, retorno econômico do produto investido, dentre outros (ZABOT et al., 2018).

A avaliação do custo de fabricação (COM) é um dos resultados mais relevantes na análise econômica, pois avalia a viabilidade e o potencial do processo em análise (JOHNER et al., 2018). O COM é avaliado com base nos custos diretos de fabricação (matéria-prima), custos fixos de fabricação (equipamentos) e custos com despesas no geral (ZABOT et al., 2018). Ademais, Turton et al. (2012) relata que para estimar o COM é necessário estimar o custo de cinco variáveis, sendo elas: Capital fixo de investimento (FCI) a qual aborda as despesas relacionadas à implementação da linha de produção, ou seja, os gastos durante o procedimento e os equipamentos. Essa variável também está diretamente relacionada ao tempo de análise do processo; Custo de trabalho operacional (COL), esta variável está diretamente relacionada ao tempo de trabalho dos operadores durante o processo; Custo das concessionárias (CUT) abordando fatores como energia gasta durante o processo, gastos com eletricidade e refrigeração; Custo de matéria-prima (CRM) onde enquadram-se todos os custos com matéria-prima e solventes necessários para processo em análise e Custo do tratamento de resíduos (CWT), que é utilizado quando se tem a necessidade de tratar o resíduo gerado na análise, para que não venha a proporcionar poluições ao meio ambiente (VIGANÓ et al., 2017).

Além dessas variáveis, é possível estimar o tempo de retorno do investimento (ROI) dos produtos realizados, ou seja, avaliar a eficiência do investimento (OSORIO-TOBÓN et al., 2016). Essa variável avalia a porcentagem de dinheiro recuperado anualmente com base no lucro da planta ($ROI (\%) = \text{lucro}/\text{FCI}$). Desta forma, quanto maior for o percentual de ROI, mais desejável se torna o processo (VIGANÓ et al., 2017). Ademais, com base nos valores obtidos por ROI é possível estimar o período de recuperação do capital investido (Payback time), pois ele representa o tempo necessário para o custo investido no processo retornar (OSORIO-TOBÓN et al., 2016). Através do valor presente líquido (VPL) é possível saber o excedente restante para que o investidor recupere o valor do investimento inicial, pois ele

aborda a diferença entre o valor presente das entradas de caixa e o valor presente das saídas de caixa (VIGANÓ et al., 2017).

Assim, a utilização da análise econômica tem se tornado necessária e eficiente na avaliação de processos em escala laboratorial, com o intuito de verificar a possibilidade de aplicação em escala industrial, já que, ela avalia a viabilidade do processo, assim como o retorno econômico investido na aplicação do processo.

4. ARTIGOS CIENTÍFICOS

MANUSCRITO 1

Microwave hydrodiffusion and gravity as pretreatment for grape dehydration with simultaneous obtaining of high phenolic grape extract

Artigo aceito na revista Food Chemistry

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127723>

Microwave hydrodiffusion and gravity as pretreatment for grape dehydration with simultaneous obtaining of high phenolic grape extract

Carla A. A. Farias^a (carlaafarias@gmail.com), Débora P. Moraes^a (deborapiovesandemoraes@hotmail.com), Micheli Lazzaretti^a (micheli_laz@hotmail.com), Daniele F. Ferreira^a (daniele.f@hotmail.com), Giovani Zabot^b (giovani.zabot@ufsm.br), Juliano S. Barin^a (juliano@ufsm.br), Cristiano A. Ballus^a (cristiano.ballus@gmail.com), Milene T. Barcia^{a*} (milene.barcia@ufsm.br, telephone: +55(55) 32208353/ correponding author).

^aDepartment of Technology and Food Science, Center for Agrarian Sciences, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

^bLaboratory of Agroindustrial Processes Engineering (LAPE), Federal University of Santa Maria (UFSM), Cachoeira do Sul, RS, Brazil

Highlights

- Obtaining two simultaneous products by MHG (pre-dehydrated grape and grape extract);
- Grapes pre-dried in 10 minutes per MHG, while the conventional lasted 42 hours;
- Grapes pre-dried by MHG showed high phenolic content and antioxidant activity;
- Grape extract obtained by MHG showed high phenolic content and antioxidant activity;
- Obtaining both products by MHG is economically feasible on an industrial scale.

Abstract: The present study aimed to verify the efficiency of microwave hydrodiffusion and gravity (MHG) by partially removing water from grapes while simultaneously obtaining a phenolic-rich extract. In addition, the effect of heating on phenolic compound degradation of pre-dehydrated grapes, the extract, and economic viability to produce both products were evaluated. Thus, a 50% reduction of moisture in the grapes was observed after 10 minutes while simultaneously obtaining a grape extract. Both products obtained by MHG presented high phenolic compound content and antioxidant capacity. In addition, the use of MHG on an industrial scale was found to be economically viable based on the analysis time, labor cost, and financial return of the products obtained. Thus, the method is efficient, fast, economically viable, and sustainable while simultaneously producing pre-dehydrated grapes and a phenolic-rich extract.

Keywords: MHG; pre-dehydration; extraction; anthocyanins; phenolic compounds; antioxidant capacity, economic analysis.

1 Introduction

Grapes are considered an attractive source of income due to their high consumption, whether in fresh or processed form (Rebello et al., 2013). This fruit is characterized as a source of antioxidants, being potentially bioactive, and presenting high concentrations of phenolic compounds, especially anthocyanins that characterize the purple coloration (Nile & Park, 2014). However, grapes in their fresh form have high levels of moisture and sugar, which accelerates deterioration (Khiari, Zemni, & Mihoubi, 2019). As a result, its consumption must take place quickly, otherwise, one of the alternatives to preserve the fruit is to convert it into some derived product (Bhat, Desai, & Suleiman, 2012).

One way to preserve fresh grapes is by dehydration, which removes water from the fruit (Bennett et al., 2011), thus decreasing the fruit reaction speed (eg spoilage by microorganisms, oxidation, enzymatic browning) (Wang et al., 2017). However, grapes have a waxy skin, which makes it difficult to remove water in situ (Carranza-Concha, Benlloch, Camacho, & Martínez-Navarrete, 2012). One solution for this is the application of pre-treatments before drying, as these processes help in the release of water and accelerate the process, thus reducing energy consumption and helping to preserve the quality of the final product (Adiletta, Russo, Senadeera & Di Matteo, 2016). In addition, pre-treatments applied before complete drying assist in the retention of antioxidant compounds (Deng et al., 2019).

In the literature, there are pre-treatments that help remove water from the grape, such as surface abrasion, the use of chemical additives, bleaching and ultrasound, and processes that perform pre-drying, including osmotic dehydration. However, some techniques are invasive, as in the case of chemical additives, where the residue resulting from the treatment may promote food safety problems (Bai, Sun, Xiao, Mujumdar, & Gao, 2013). When using superficial abrasion, the grapes presented darker colors, which are not sensorially attractive (Di Matteo, Cinquanta, Galiero, & Crescitelli, 2000). The use of bleaching, high-humidity hot air impingement blanching, ultrasound, and osmotic dehydration, may cause the final product the loss of nutritional and sensory quality (Bai, Sun, Xiao, Mujumdar, & Gao, 2013; Wang et al., 2018; Deng et al., 2019). This is because part of the soluble nutrients of the grapes are lost in the water used in such procedures, resulting in the deterioration of the fruit texture due to the high temperatures (Deng et al., 2019; Wang et al., 2018). In this sense, the search for pre-treatments for drying grapes that are less invasive, safer, and preserve their nutrients is important.

The Microwave Hydrodiffusion and Gravity (MHG) is a recent method that was created by Vian et al. (2008) in order to extract essential oils from mint and pennyroyal. This is a promising method in the pre-treatment of onion dehydration and in the drying of seaweed and pomegranate peels. Furthermore, MHG allows rapid pre-dehydration to occur due to the penetration of electromagnetic waves on the surface and interior of the fruit, consequently warming it (Carranza-Concha, Benlloch, Camacho, & Martínez-Navarrete, 2012). Initially, the heating phase occurs by heating the water in situ of the grape, followed by the evaporation phase, where the water in situ begins to move out of the grape cells, resulting in a product with a lower moisture content (Khan, Ansar, Nazir, & Maan, 2016). In addition to the evaporated water at this stage, the soluble constituents of the grape undergo the hydrodiffusion process and are extracted from the fruit, being collected by gravity at the bottom of the equipment (Chemat, Vian, & Cravotto, 2012).

These mechanisms are what make this technique distinct, as they perform two functions simultaneously by producing two products. Thus, the pre-dehydrated grape is produced in the upper part of the equipment and an extract is obtained in the lower part. When obtained, the extract can be used for several purposes, including juices, ice cream, gelatin, high-phenolic content capsules, among others. Furthermore, MHG is a favorable alternative as it minimizes the unit operations of raisin manufacture, reduces time and energy consumption, and better employs the raw material, since two products are produced.

Thus, the present study aims to evaluate if the process of grape pre-dehydration by MHG is efficient in removing water present in fresh fruit and if it negatively affects phenolic compound degradation in both products obtained from the process, which are the pre-dehydrated grapes and grape extract. Additionally, this study also proposes to estimate if the process cost of MHG is more economically advantageous compared to conventional processes, in addition to simulating the scenario of economic return of the products obtained in both processes.

2 Materials and methods

2.1. Sample

Grapes (*Vitis vinifera L.*) from the cultivar ‘BRS Vitória’ were obtained from a local market in the city of Santa Maria, Rio Grande do Sul State, Brazil.

2.2. The grape dehydration process

2.2.1. Dehydration by MHG

Pre-dehydration by MHG was performed based on the methodology described by Khan, Ansar, Nazir, & Maan (2016), where 100 grams of fruit were placed in the glass holder of the equipment, which consisted of a filter net and polytetrafluoroethylene lid (PTFE), and subjected to heating by MHG (model NEOS-GR, Itália) to a power of 400 Watts for 10 minutes (Figure 1a). Preliminary tests were carried out in order to evaluate the effect of freezing (Figure S2 and Table S1) on the dehydration of grapes by MHG. Thus, in the MHG method, pre-dehydrated grapes were obtained without freezing by slowly freezing in a freezer and quickly freezing using liquid nitrogen. Based on preliminary data, the slow freezing helps in the process of dehydration of the grapes due to a greater preservation of the anthocyanins of the grape. Thus, for the other experiments, pre-dehydrated grapes were used by slow freezing.

Besides pre-dehydrating the grapes, this method also provides an extract of water-soluble constituents naturally present in the fruit. Thus, during microwave irradiation, water and metabolite diffusion occur from inside the cell to the outside due to cell wall disruption (mechanism – Figure S1). When this takes place, the fruit constituents, which are characterized as an extract, are collected by gravity at the bottom of the equipment with the aid of a beaker. Notably, this extract goes through a condenser connected to an ultra thermostatic bath at 10 °C that keeps the extract cool after extraction. Then, the extract obtained by MHG was maintained frozen until further analyses.

2.2.2. *Dehydration by oven drying*

Pre-dehydration by oven drying was used as a method of comparison with the other dehydration techniques, together with the preservation of the phenolic compounds of the grapes. Based on the moisture content applied to the pre-dehydrated grapes by MHG, the grapes were pre-dehydrated by oven drying in order to obtain the final product with the same moisture content. For this, a drying kinetics of the grape (Figure S3a and S3b) was carried out by oven drying in order to know the time to stop dehydration. This process was controlled and the weighing carried out every 30 minutes until the grapes were completely dried. The samples were kept in desiccators at each weighing interval in order for no external moisture absorption to occur in the grapes.

To pre-dehydrate the grapes by the physical method (oven drying) based on drying kinetics, 50 grams of the fruit were weighed on an analytical balance and subjected to heating at 50 °C, which occurred for 17.83 h, until the grape moisture content reached 50% (Figure 1b). To speed up the pre-dehydration process and facilitate the release of water from the grape berries, holes were made in the skin with a needle.

2.2.3. *Dehydration by freeze drying*

In this way, 100 grams of the fruit were weighed on an analytical balance and stored at -18 °C for 24 h. After freezing, the grapes were subjected to dehydration by freeze drying (Terroni-Fauvel-LH2000/3) at -4 to -5 ° C until total loss of water in the fruit. This experiment lasted 149.9 hours (Figure 1c). To speed up the dehydration process and promote the release of water from the grape berries, holes were made in the skin with a needle.

2.3. *Moisture content*

Moisture content was determined according to the Adolfo Lutz Institute (2008) in order to determine the amount of water remaining in the grapes after pre-dehydration.

2.4. *Phenolic compound extraction using an organic solvent*

Extraction using an organic solvent was performed according to the method described by Bochi et al. (2014), in which 3 grams of fresh grapes and pre-dehydrated grapes were ground and extracted with a 20% aqueous solution of acetone and 0.35% of formic acid under stirring for 18 min, followed by vacuum filtration to obtain a particle-free extract (Figure 1d). After obtaining fresh grape extracts by organic solvent and pre-dehydrated grapes by the different drying methods, the samples were frozen until analyses.

2.5. *Phenolic compound quantification by spectrometry*

2.5.1. *Total monomeric anthocyanins*

Quantification of the total monomeric anthocyanin content was based on the differential pH methodology according to Giusti & Wrolstad (2001). This analysis was performed for extracts obtained by MHG and organic solvent (fresh and pre-dried grapes by oven drying and MHG). The samples were read at 520 and 700 nm wavelengths. Values were expressed as mg malvidin-3-glycoside per liter of extract and mg malvidin-3-glycoside per 100 grams of fruit on a dry basis.

2.5.2. *Total phenolic compounds*

Total phenolic compound estimation was based on the Folin-Ciocalteu spectrometric method according to Singleton, Orthofer, & Lamuela-Raventós (1998). A calibration curve with gallic acid (standard phenolic) was drawn with concentrations from 0.0109 to 0.0763 mg/L, being the values were expressed as mg gallic acid per liter of extract and mg gallic acid per 100 grams of fruit on a dry basis. The reading wavelength was 760 nm for the curve and samples.

2.6. *Antioxidant capacity*

Oxygen radical absorption capacity (ORAC) was based on the methodology of Ou, Hampsch-Woodill, & Prior (2001). The readings were monitored every minute totalizing 90 minutes of analysis using a fluorescence detector at excitation (485 nm) and emission (528 nm) wavelengths. A trolox calibration curve was prepared at concentrations ranging from 12 to 96 $\mu\text{mol/L}$, and values were expressed as mmol trolox per liter of extract and mmol trolox per 100 grams of fruit on a dry basis.

2.7. *Anthocyanin quantification and separation by HPLC-UV-Vis*

Since anthocyanins are the major phenolic compound class in grapes, their separation and quantification were performed by high performance liquid chromatography HPLC-UV-Vis (Shimadzu). Their separation was performed in one column of reverse phase Zorbax Eclipse XDB C-18 (150 mm, 2.1 mm, and 3.5 μm particle size) with a flow rate of 0.5 mL/min, oven temperature of 38 °C, and two mobile phases consisting of water acidified with 3% formic acid (mobile phase A) and acetonitrile (mobile phase B). The linear gradient was 0 min, 8%; 5 min, 8%; 25 min, 32%; 27 min, 90%; 37 min, 90%; 39 min, 8% by the end of the analysis at 50 min. For anthocyanin quantification, a malvidin-3-glycoside (grape major anthocyanin) calibration curve with concentrations ranging from 0.2 to 36.2 mg/L was used, with readings of the curve and samples performed at a wavelength of 520 nm, being the values were expressed as mg malvidin-3-glycoside per liter of extract and mg malvidin-3-glycoside per 100 grams of fruit on a dry basis.

2.8. *Color analysis*

Instrumental color analysis was performed using a colorimeter (Minolta CR-300), where the color of the pre-dehydrated grape by MHG were evaluated on a CIElab scale.

2.9. *Economic analysis*

The flowchart of the experimental processes is presented in Figure S4. Based on the flowchart, the economic assessment was performed on the software SuperPro Designer 9.0[®] (Intelligen Inc., Scotch Plains, NJ, USA). The evaluation was developed for the process on a laboratory scale (Tables S2 and S4). Then, both intensified and conventional processes were evaluated on a pilot/industrial scale, where capacity increases were 1000 times (3 kg of grapes processed in conventional extraction for each batch and 100 kg of grapes processed in conventional drying for each batch) and 100 times (10 kg of grapes processed in MHG or freeze drying extraction for each batch). For conventional extraction, recycling of the extraction solution and treatment of the solution for disposal were not considered. For both extraction

techniques, an additional investment cost of around 20% was considered for equipment not listed in Table S2.

The equipment cost for some capacities is commonly obtained from suppliers, while other equipment sizes or capacities need to be estimated because they are not always traded on the desired scale or their values are not available from suppliers. Given this context, the estimated costs of the equipment used in the study for the required capacities were performed using the power law (Eq. (1)) (Green and Perry, 2007; Peters and Timmerhaus, 1991; Smith 2005; Turton et al., 2012; Zabet, Moraes, & Meireles, 2018). Thus, C_1 is the cost of equipment with capacity Q_1 , C_2 is the cost of equipment with capacity Q_2 , and M is a constant that depends on the types of equipment (Green and Perry, 2007; Peters and Timmerhaus, 1991; Smith 2005; Turton et al., 2012). Quotes were provided based on the year 2019 (Table S2).

$$C_1 = C_2 \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)^M \quad (\text{Eq. 1})$$

The yield behavior, extract composition, and pre-dehydrated grapes were assumed to remain the same at larger scales compared to the experimental results obtained at laboratory scale. Manufacturing cost (COM) and percentage contribution of discriminated costs (fixed capital investment - FCI, cost of raw materials - CRM, operating labor - COL, and utilities - CUT) were evaluated following the typical models determined in the simulation software. The economic return scenarios considered gross margin (GM), return on investment (ROI), and net present value (NPV). The sale price of pre-dried grapes (US\$ 4.00/kg) was considered equal to half of the sale price of raisins (US\$ 8.00/kg) to evaluate the economic return.

2.10. Statistical analysis

The statistical analysis employed a t test to assess statistical differences between two treatments and completely randomized design (DIC), analysis of variance (ANOVA), Duncan post hoc test to evaluate differences between three or more treatments. Pearson's test was used to evaluate correlations between analyses. Values with $p \leq 0.05$ were considered statistically significant. The software used in the data processing was SAS Studio. The dehydration and extraction processes were all performed at least three times, and the analytical analyses referring to the products obtained in dehydration and extractions were all performed in triplicate.

3 Results

3.1 Comparison and phenolic characterization of grapes pre-dehydrated by different drying methods

When comparing the methods used (Figure 2 and Table S4), pre-dehydration by MHG was satisfactory when compared to pre-dehydration by oven drying and freeze drying. Pre-dehydrated grapes by MHG and oven drying reduced 50% of the moisture content present in the fruit. With the freeze drying method, it was possible to reduce grape moisture content by 78%. These results show that MHG reduces grape processing time compared to the other dehydration methods, thus being an advantageous process. While the grapes processed by MHG took 10 minutes to go undergo pre-dehydration, the oven drying-method lasted 17.83 h and freeze drying took 149.9 h. Thus, MHG provided a method that is 111 and 937 times faster than the oven drying and freeze drying methods, respectively. This reduction in time may be a result of the energy absorption of microwaves by water molecules inside the fruit, thus providing rapid evaporation and greater moisture diffusivity during drying (Khiari, Zemni, & Mihoubi, 2019). This way, being a faster method, there is no significant degradation of antioxidant compounds, qualitative attributes, fruit color, and sensory parameters in pre-dehydration by MHG (Binello et al., 2014; Turk et al. al., 2017). On the other hand, prolonged use of high temperatures in the oven drying method damages the texture (removal of a high concentration of water, contracting the fruit, providing its stiffness), color, taste, nutritional value (vitamins, minerals, fats, sugars, among others), and polyphenol content of the fruit (Carranza-Concha, Benlloch, Camacho, & Martínez-Navarrete, 2012; Singh, Jairaj, & Srikant, 2012). The freeze drying process has the characteristic of preserving the constituents of the fruit, since its drying occurs by sublimation, thus avoiding passage through the liquid state (Ceballos, Giraldo, & Orrego, 2012). Due to the use of low temperatures and pressures during dehydration, the constituents of the fruit are protected from enzymatic and oxidative reactions, which may cause nutritional losses in the fruit (Ceballos, Giraldo, & Orrego, 2012). However, one of the disadvantage of freeze drying is the long duration when processing dehydrated grapes, resulting in high energy expenditure and high economic investment, consequently increasing the value of the product (Cieurzyńska, Marczak, Lenart, & Janowicz, 2020). Notably, MHG pre-dried the grapes as a function of the moisture content presented. For complete drying to take place, there are alternative methods that may be used, including full MHG drying using other methods, extending the drying time, using infrared, hot air drying, vacuum pulse drying, among others, while always seeking to preserve the constituents and characteristics of the fruit.

Regarding antioxidant compounds, the results obtained for the phenolic characterization and yields of pre-dehydrated grapes per different drying methods are presented in Figure 3 and Table S5. After pre-dehydration, the pre-dehydrated grapes have high nutritional content due to the partial removal of moisture from the berries and consequent concentration of non-volatile fruit constituents (Khiari, Zemni, & Mihoubi, 2019). However, the remaining content in pre-dehydrated grapes varies according to the drying method used.

In this study, pre-dehydration by MHG provided higher anthocyanin preservation in partially dried grapes compared to oven drying. This is due to the long exposure to heat by this method, leading to anthocyanin degradation in the pre-dehydrated grapes. In addition, along with the removal of water from the grapes, relatively high amounts of anthocyanins were elapsing into the extract obtained by MHG, which provided a higher yield of these compounds compared to the oven drying method. When compared to the freeze drying process, in which the drying is performed at lower temperature degrees, grapes pre-dried with MHG did not present statistical difference regarding the anthocyanin content. Thus, 88% of anthocyanins present in fresh fruit were preserved in the treatment with MHG, where $60 \pm 18\%$ remained in the pre-dehydrated grapes and $28 \pm 8\%$ were transferred to the extract, with similar yields to the freeze drying grapes ($61 \pm 12\%$). On the other hand, only $17 \pm 3\%$ of anthocyanins were obtained in pre-dehydrated grapes (oven drying method), with these responses remaining the same for the total monomeric anthocyanin. Regarding the total phenolic compounds, $55 \pm 10\%$ remained in the pre-dehydrated grapes and $22.9 \pm 0.7\%$ went to the extract, preserving 78% of the total phenolic compounds in the MHG method. Pre-drying by oven drying preserved $81 \pm 6\%$ of these compounds in pre-dehydrated grapes, not differing from freeze drying, which preserved $92 \pm 5\%$. The preservation rate of these antioxidant compounds was responsible for maintaining 63% ($54.0 \pm 0.9\%$ in pre-dehydrated grapes and $9 \pm 1\%$ in the extract) of MHG antioxidant capacity, where MHG pre-dried grapes do not differ from grapes pre-dried by oven drying ($62 \pm 8\%$) and freeze drying ($66 \pm 6\%$). Based on these results, MHG presented low compound degradation, considering that the pre-dehydrated grapes and extract presented large amounts of anthocyanins, phenolic compounds, and antioxidant capacity.

The results obtained in the pre-drying by MHG differed statistically compared to pre-drying by oven drying for anthocyanins, showing that this drying method (MHG) has lower rates of degradation regarding these more thermosensitive phenolic compounds. Furthermore, the MHG method also suffers from heat; however, as it is a relatively short procedure (10 minutes), the degradation is not significant. Thus, microwave irradiation, despite having raising temperatures,

is not responsible for degrading chemical compounds in natural products, as they speed up dehydration and extraction with little exposure of the raw material to heat and, consequently, reduce the degradation of thermosensitive compounds (Sahraoui, Vian, El Maataoui, Boutekedjiret, & Chemat, 2011). In this context, it is possible to note that the microwave is a method of dehydration and extraction that uses thermal energy in the process and, at the same time, preserves the natural composition of product (Benkaci–Ali, Baaliouamer, Meklati, & Chemat, 2007).

Moreover, the antioxidant capacity of pre-dehydrated grapes is correlated positively with total phenolic compounds ($p = 0.83$) of the pre-dried product, showing that the antioxidant capacity of pre-dried grapes is closely linked to the content of phenolic compounds in the fruit, that is, the higher the content of these bioactive compounds, the greater their antioxidant capacity. A positive correlation was observed between the levels of total monomeric anthocyanins and anthocyanins by HPLC ($p = 0.85$) in the grapes after drying.

Regarding the analysis of the color attribute, the pre-dehydrated grapes for color parameter a^* (tendency to red) was 0.38 ± 0.01 , the color parameter b^* (tendency to blue) was -1.8 ± 0.1 , and the color L^* (brightness) was 34.9 ± 0.5 . Based on the results, the parameter a^* showed significantly positive correlation ($p = 0.99$ and $p = 0.98$) to the anthocyanin content (total monomeric and HPLC, respectively) of the dehydrated product, as well as to the phenolic compounds ($p = 0.93$) and antioxidant activity ($p = 0.95$).

Based on such findings, the MHG method showed satisfactory results as its pre-dried grapes had the same anthocyanin yield as the dried fruits obtained by freeze drying, in addition to having the same antioxidant capacity as the dried fruits obtained by freeze drying and oven drying. Given these results, MHG is the most suitable method for the use of drying grapes because, in addition to maintaining their quality, it is a faster drying process when compared as other technologies (oven drying and freeze drying).

3.2 Comparison between extracts obtained by MHG and organic solvent

Regarding the extracts, the extract obtained by MHG resulting from the drying process (pre-dried grape) was observed to have several advantages when compared to the extract obtained by organic solvent (Figure 4 and Table S6). These advantages include faster extraction of the grape extract (10 min), while the organic solvent method has an extraction time of approximately 30 min. In addition, MHG provides an extract with higher phenolic compound concentration and antioxidant capacity, being statistically significant the results obtained for

total monomeric anthocyanins (190 ± 13 and 15 ± 1 mg malvidin-3-glycoside/L of extract for MHG and organic solvent, respectively), anthocyanins by HPLC (146 ± 7 and 10 ± 2 mg malvidin-3-glycoside/L of extract for MHG and organic solvent, respectively), total phenolic compounds (1313 ± 85 and 110 ± 8 mg gallic acid/L of extract for MHG and organic solvent, respectively), and antioxidant capacity (26.7 ± 0.5 and 5.8 ± 0.5 mmol trolox/L of extract for MHG and organic solvent, respectively). Moreover, MHG improves extraction of the natural compounds as the heating caused by the action of microwaves is able to break the cell membrane and cell wall of vegetables, facilitating the release of phenolic compounds (Wang et al., 2020). In addition to the action of microwaves, the physical phenomena of hydrodiffusion and gravity also contribute to the preservation of bioactive compounds, as soon after cell destruction these compounds are transferred to the outside of the fruit (hydrodiffusion) and separated from the plant material by gravity, thus remaining in little contact with heat and preventing phenolic compound degradation (Vinatoru, Mason, & Calinescu, 2017).

Furthermore, MHG does not require use of organic solvents, as the solvent used in this methodology is the water belonging to the fruit itself, thus make it a sustainable method. When using organic solvents, the presence of acids may lead to the degradation of bioactive compounds, complex breakdown, and release of oxidative enzymes (Garcia-Salas, Morales-Soto, Segura-Carretero, & Fernández- Gutiérrez, 2010; Zill-e-Huma, Abert Vian, Maingonnat, & Chemat, 2009). Extraction methods such as hydrodistillation, which exposes the plant to heat for long periods, may cause the degradation of compounds by hydrolysis, oxidation, and transesterification (Benkaci–Ali, Baaliouamer, Meklati, & Chemat, 2007).

Therefore, MHG is a valuable method as it provides a fast, sustainable extraction with phenolic rich extracts with antioxidant potential. Moreover, the lack of organic solvents eliminates the generation of environmental pollutants and chemical contamination, allowing the extract to be used as juice or reused in other food and pharmaceutical purposes.

3.3 Economic analysis

The results obtained from the economic evaluation focus on demonstrating that the intensified use of MHG to obtain a phenolic-rich extract and pre-dehydrated grapes is more economically recommended than conventional processes (organic solvent extraction/oven drying and freeze drying). Initially, based on the results presented in Table S7 and Figure 5a, laboratory scale processing is not suitable for any technology. This is attributed to the reduced quantity of raw materials processed and, consequently, the reduced quantity of products

obtained. In addition, the return results tend to be negative or there is no return at laboratory scale. In fact, the cost of labor greatly influences the cost of manufacturing (COM) at smaller scales (Figure 5b). The specific cost results (eg COM) of the laboratory scale generally tend to be much larger than the pilot or industrial scale. These results are corroborated by studies of economic evaluation of obtaining bioproducts reported in the literature (Zabot, Moraes, & Meireles, 2018; Viganó; Zabot & Martínez, 2017).

Even so, the economic evaluation is performed at a laboratory scale in order to have a reference for scaling up. However, the cost for the extract obtained at the laboratory scale is higher than at the industrial scale, since low amounts of extract are obtained at small scales. Therefore, the main contribution to this behavior is the cost of operational labor. Notably, laboratory scale processing was considered in daily 8 h (2640 h/year) periods for 330 days/year, while pilot/industrial scale processing was considered in 24 h (7920 h daily) periods for 330 days/year. Cleaning and maintenance operations are included within these periods. Therefore, if 1 worker is required at the laboratory scale, consequently, the wage is divided by the mass of extract obtained. For example, if the capacity is increased by 100 times, there is no need for 100 workers. With the advance of automation, a few workers can perform the extractions. In our study, for the industrial scale, 2 workers were used in the economic evaluation.

Considering the MHG method, there is a good indication of the economic viability of its use at pilot/industrial scale because operations are relatively fast (1 batch = 10 min), with two products obtained in the same equipment, which characterizes an intensified process. The value of COM is approximately US\$ 2.01/kg extract, which is about 2.8 times lower than conventional technology (US\$ 5.66/kg extract). Additionally, the COM of the MHG method is well below the estimated selling price of the extract (US\$ 3.63/kg extract; Figure 5a). Generally, even in the early stages of scientific research, the economic outcomes of the proposed processes may provide useful information to qualitatively assess potential processes and propose advances or modifications in commercial/industrial applications (Melo; Silvestre & Silva, 2014). In this case, the results presented here serve as initial input for future in-depth studies for obtaining viable and inexpensive processes at large scales.

Moreover, the MHG method demonstrates further viability due to producing quality pre-dehydrated grapes in shorter times and lower costs. At pilot/industrial scale, COM is estimated at approximately US\$ 0.57/kg pre-dehydrated grape, being approximately 7 times lower than the approximate selling price and 15 and 633 times lower than the prices obtained for oven

drying and freeze drying. It is important to highlight that the results in Table S7 refer to the economic simulation in which the investor has all the initial value to make the primary investments. Therefore, no financing and/or bank charges (interest, insurance, etc.) were considered. If funding is required, specific rates need to be included in the economic simulation. Nevertheless, there is a strong tendency to maintain economic viability using MHG to produce pre-dehydrated grapes.

For the pilot/industrial scale (Figure 5b), the main expenses refer to the acquisition of raw materials. Therefore, any changes (decreases) in the purchasing costs of grapes may favor a pronounced reduction in COM both for the extract and pre-dehydrated grapes. Importantly, MHG (cost of equipment) does not prove to be expensive because the contribution of FCI only ranged from 0.8 to 4.4%. This is extremely important as it demonstrates the versatility of applying MHG with other bioactive compounds rich in raw materials.

In terms of economic return, three scenarios were considered (Table 1). The selling prices of pre-dehydrated grapes and extracts were US\$ 4.00/kg and US\$ 3.63/kg, respectively, based on local information. The results of this table (Table 1) complement the discussion previously made, revealing MHG as promising and advantageous as the conventional method (oven drying) and freeze drying. At pilot/industrial scale, it is possible to obtain a gross margin of 34.11%. This economic indicator is used to estimate short-term benefits. In this case, a 34.11% GM indicates that the company/investors can withhold up to US\$ 0.34 for every US\$ 1.00 earned from selling the products. In addition to the very positive GM, high ROI and payback time of less than 3 months (0.29 year) positively demonstrate the economic advantage of the MHG methodology at larger scales, reinforcing the technical results of this study.

3.4 Industrialization of the MHG process

This work reinforces the advantages of using MHG as it proves that this technology is efficient, economical, and ecological, in addition to accelerating the simultaneous drying and extraction processes of products obtained from the grape. Therefore, MHG is a promising alternative to be used on a large scale for the production of large quantities of pre-dried grape and grape extract rich in polyphenols using microwave reactors that are capable of processing up to 1000 kg of fruit per hour (Zill-E-Huma et al., 2011). In addition, Périno et al. (2016) optimized the laboratory scale process from MHG to pilot scale, relating the positive results in the extraction of polyphenols below. The generated waste reduced 20 times its size and the

extraction of polyphenols was more efficient due to the fact that on the pilot scale it had the aid of mechanical agitation of the matrix, making hydrodiffusion more effective.

4 Conclusion

This study attested to the positive effect of grape pre-dehydration by MHG on the oven-drying and freeze drying methods, as it provided a 50% reduction in the moisture of the grape berries and significantly reduced processing time. In addition, pre-dehydration of grapes by MHG preserved the antioxidant activity and phenolic compounds present in the fruit.

Moreover, MHG was effective in quickly extracting phenolic compounds and providing an extract rich in phenolic compounds and high antioxidant capacity. Thus, the extract obtained by MHG features great potential for the food or pharmaceutical industry and can be added in different products.

Regarding the economic analysis, the MHG at pilot scale was promising and economically advantageous compared to the conventional method and freeze drying. As it is an intensified and fast process (10 min), MHG enables the simultaneous production of two products (pre-dehydrated grapes and extract), promoting a low production cost and relatively low economic return (less than 3 months) of products obtained by this method.

Finally, MHG not only provides reduced moisture content, but also extracts the phenolic compounds from the grapes while operating simultaneously for only 10 min and without solvent use, making this technique viable in obtaining pre-dehydrated grapes and extract with rapid production. In addition, the use of MHG provides a circular chain production, since the fruit is used completely and does not generate residue during the preparation of pre-dehydrated grapes and extract.

Acknowledgements

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior (CAPES) for granting scholarships to the first two and fourth authors. We thank Capes 24/2012 and 11 / 2009- Institutional Pro-equipment for the support and availability of the equipment. We are also grateful to the Fipe “Trousseau” CCR Program (Announcement 014/2017 PRPGP / UFSM) for the granting of a scholarship for a scientific initiation student.

Interest conflicts

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- Adiletta, G., Russo, P., Senadeera, W., Di Matteo, M. (2016). Drying characteristics and quality of grape under physical pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 172, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.031>
- Bai, J. W., Sun, D. W., Xiao, H. W., Mujumdar, A. S., & Gao, Z. J. (2013). Novel high-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) pretreatment enhances drying kinetics and color attributes of seedless grapes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 20, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.08.011>
- Benkaci-Ali, F., Baaliouamer, A., Meklati, B. Y., & Chemat, F. (2007). Chemical composition of seed essential oils from Algerian *Nigella sativa* extracted by microwave and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22, 148–153. <https://doi.org/10.1002/ffj>
- Bennett, L. E., Jegasothy, H., Konczak, I., Frank, D., Sudharmarajan, S., & Clingeleffer, P. R. (2011). Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. *Journal of Functional Foods*, 3(2), 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.03.005>
- Bhat, N.R.; Desai, B.B.; Suleiman, M.K. (2012). Grapes and Raisins. In Handbook of Fruits and Fruit Processing; Sinha, N.K., Sidhu, J.S., Barta, J., Wu, J.S.B., Cano, M.P., Eds.; Wiley-Blackwell: New York, pp 447–459.
- Binello, A., Orio, L., Pignata, G., Nicola, S., Chemat, F., & Cravotto, G. (2014). Effect of microwaves on the in situ hydrodistillation of four different Lamiaceae. *Comptes Rendus Chimie*, 17(3), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.11.007>
- Bochi, V. C., Barcia, M. T., Rodrigues, D., Speroni, C. S., Giusti, M. M., & Godoy, H. T. (2014). Polyphenol extraction optimisation from Ceylon gooseberry (*Dovyalis hebecarpa*) pulp. *Food Chemistry*, 164(2014), 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.031>
- Carranza-Concha, J., Benlloch, M., Camacho, M. M., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Effects of drying and pretreatment on the nutritional and functional quality of raisins. *Food and Bioprocess Processing*, 90(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.04.002>
- Ceballos, A. M., Giraldo, G. I., & Orrego, C. E. (2012). Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.010>
- Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 8615–8627. <https://doi.org/10.3390/ijms13078615>
- Ciurzyńska, A., Marczak, W., Lenart, A., & Janowicz, M. (2020). Production of innovative freeze-dried vegetable snack with hydrocolloids in terms of technological process and carbon footprint calculation. *Food Hydrocolloids*, 108(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105993>

- Deng, L. Z., Mujumdar, A. S., Zhang, Q., Yang, X. H., Wang, J., Zheng, Z. A., ... Xiao, H. W. (2019). Chemical and physical pretreatments of fruits and vegetables: Effects on drying characteristics and quality attributes—a comprehensive review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(9), 1408–1432. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1409192>
- Di Matteo, M., Cinquanta, L., Galiero, G., & Crescitelli, S. (2000). Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes. *Journal of Food Engineering*, 46(2), 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00071-6)
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, 15(12), 8813–8826. <https://doi.org/10.3390/molecules15128813>
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV - Visible Spectroscopy Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (August 2001), 0–13. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>
- Green, D.; Perry, R. Perry's (2007). *Chemical Engineers' Handbook*, eighth Ed., McGraw-Hill Education, New York.
- Khan, M. K. I., Ansar, M., Nazir, A., & Maan, A. A. (2016). Sustainable dehydration of onion slices through novel microwave hydro-diffusion gravity technique. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 33, 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.12.010>
- Khiari, R., Zemni, H., & Mihoubi, D. (2019). Raisin processing: physicochemical, nutritional and microbiological quality characteristics as affected by drying process. *Food Reviews International*, 35(3), 246–298. <https://doi.org/10.1080/87559129.2018.1517264>
- Lutz, A. (2008). *Métodos Físicos-Químicos Para Análise de Alimentos*, 589–625. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Melo, M.M.R.; Silvestre, A.J.D.; Silva, C.M. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *J. Supercrit. Fluids* 92, 155–176.
- Nile, S. H., & Park, S. W. (2014). Edible berries: Bioactive components and their effect on human health. *Nutrition*, 30(2), 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2013.04.007>
- Ou, B., Hampsch-Woodill, M., & Prior, R. L. (2001). Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4619–4626. <https://doi.org/10.1021/jf010586o>

- Périno, S., Pierson, J. T., Ruiz, K., Cravotto, G., & Chemat, F. (2016). Laboratory to pilot scale: Microwave extraction for polyphenols lettuce. *Food Chemistry*, 204(February), 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.088>
- Peters, M.S.; Timmerhaus, K.D. (1991). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Fourth Ed., McGraw-Hill, Auckland.
- Rebello, L. P. G., Lago-Vanzela, E. S., Barcia, M. T., Ramos, A. M., Stringheta, P. C., Da-Silva, R., ... Hermosín-Gutiérrez, I. (2013). Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubea×IAC 1398-21) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. *Food Research International*, 54(1), 354–366. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.024>
- Sahraoui, N., Vian, M. A., El Maataoui, M., Boutekedjiret, C., & Chemat, F. (2011). Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12(2), 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2011.02.002>
- Singh, S. P., Jairaj, K. S., & Srikant, K. (2012). Universal drying rate constant of seedless grapes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6295–6302. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.011>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1998). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299(1974), 152–178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Smith, R. (2005). *Chemical Process Design and Integration*, Wiley, Chichester.
- Turk, M., Perino, S., Cendres, A., Petitcolas, E., Soubrat, T., & Chemat, F. (2017). Alternative process for strawberry juice processing: Microwave hydrodiffusion and gravity. *LWT - Food Science and Technology*, 84, 626–633. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.030>
- Turton, R.; Bailie, R.C.; Whiting, W.B.; Shaeiwitz, J.A.; Bhattacharyya, D. (2012). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Vian, M. A., Fernandez, X., Visinoni, F., & Chemat, F. (2008). Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 1190(1–2), 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.086>
- Viganó, J.; Zabet, G.L.; Martínez, J. (2017). Supercritical fluid and pressurized liquid extractions of phytonutrients from passion fruit by-products: Economic evaluation of sequential multi-stage and single-stage processes, *J. Supercrit. Fluids* 122, 88–98.
- Vinatoru, M., Mason, T. J., & Calinescu, I. (2017). Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 97, 159–178. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.002>

- Wang, J., Mu, W. S., Fang, X. M., Mujumdar, A. S., Yang, X. H., Xue, L. Y., ... Zhang, Q. (2017). Pulsed vacuum drying of Thompson seedless grape: Effects of berry ripeness on physicochemical properties and drying characteristic. *Food and Bioproducts Processing*, *106*, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.003>
- Wang, H., Zhang, Q., Mujumdar, A. S., Fang, X. M., Wang, J., Pei, Y. P., ... Xiao, H. W. (2020). High-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) efficiently inactivates enzymes, enhances extraction of phytochemicals and mitigates brown actions of chili pepper. *Food Control*, *111*(December 2019), 107050. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.107050>
- Wang, J., Mujumdar, A. S., Deng, L. Z., Gao, Z. J., Xiao, H. W., & Raghavan, G. S. V. (2018). High-humidity hot air impingement blanching alters texture, cell-wall polysaccharides, water status and distribution of seedless grape. *Carbohydrate Polymers*, *194*(February), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.023>
- Zabot, G. L., Moraes, M. N., & Meireles, M. A. A. (2018). Process integration for producing tocotrienols-rich oil and bixin-rich extract from annatto seeds: A techno-economic approach. *Food and Bioproducts Processing*, *109*, 122–138. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.007>
- Zill-e-Huma, Abert Vian, M., Maingonnat, J. F., & Chemat, F. (2009). Clean recovery of antioxidant flavonoids from onions: Optimising solvent free microwave extraction method. *Journal of Chromatography A*, *1216*(45), 7700–7707. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.044>
- Zill-e-Huma, Vian, M. A., Fabiano-Tixier, A. S., Elmaataoui, M., Dangles, O., & Chemat, F. (2011). A remarkable influence of microwave extraction: Enhancement of antioxidant activity of extracted onion varieties. *Food Chemistry*, *127*(4), 1472–1480. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.112>

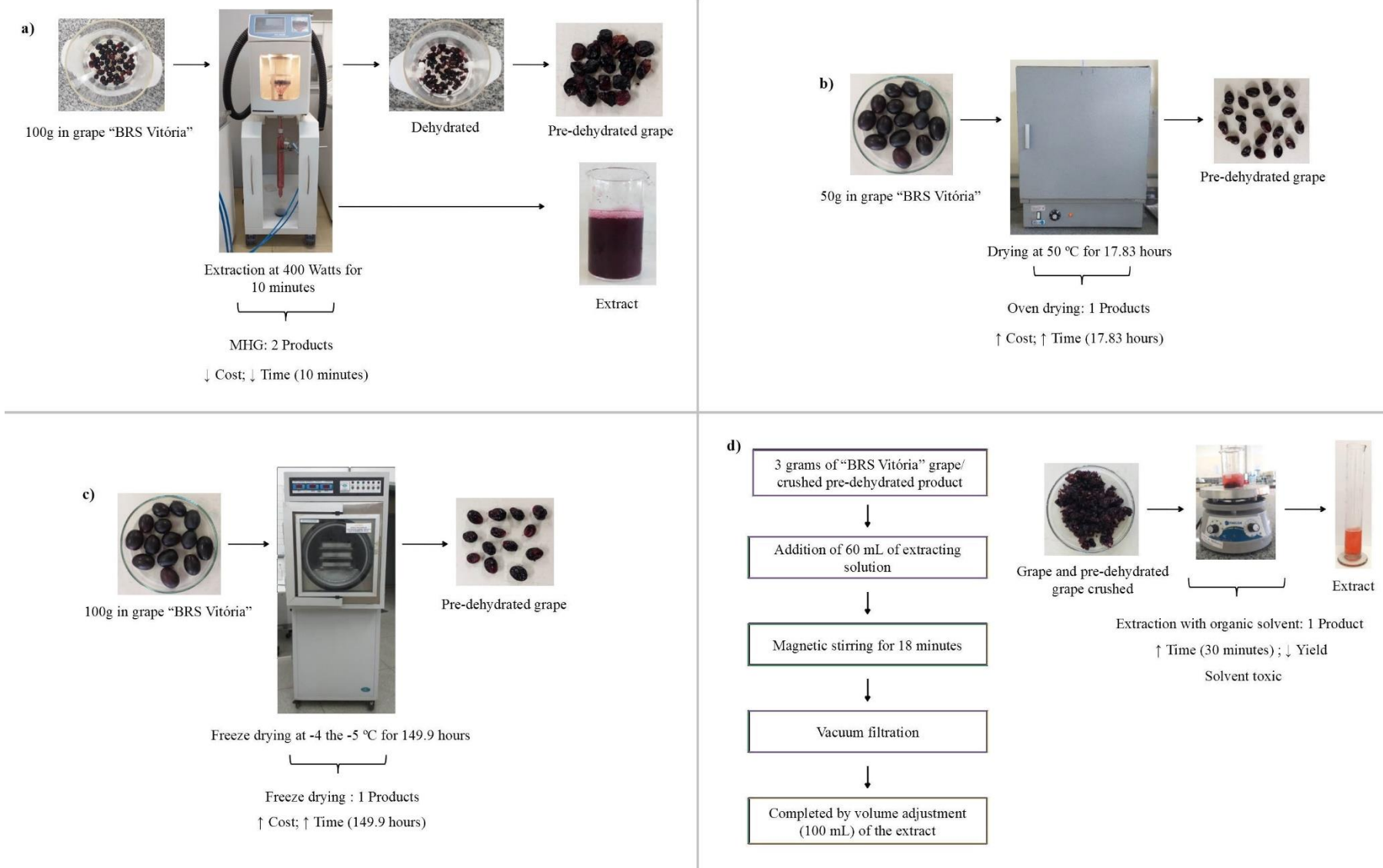


Figure 1. Flowchart of pre-drying processes by oven drying, MHG, freeze drying and extraction by organic solvent.

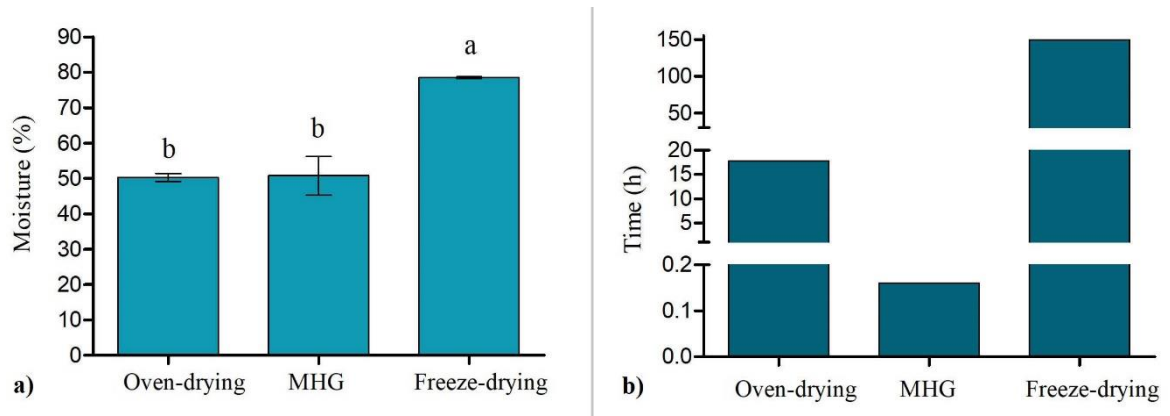


Figure 2. a) Moisture percentage of grapes pre-dehydrated by oven drying, MHG and freeze drying. b) Time in hours for processing grapes pre-dehydrated by oven drying, MHG and freeze drying.

* The time used to obtain pre-dried grapes was fixed for triplicates.

Mean value \pm standard deviation (n = 3). Means followed by the same letter do not differ from each other by the Duncan test ($p \leq 0.05$). Coefficient of variation <10%.

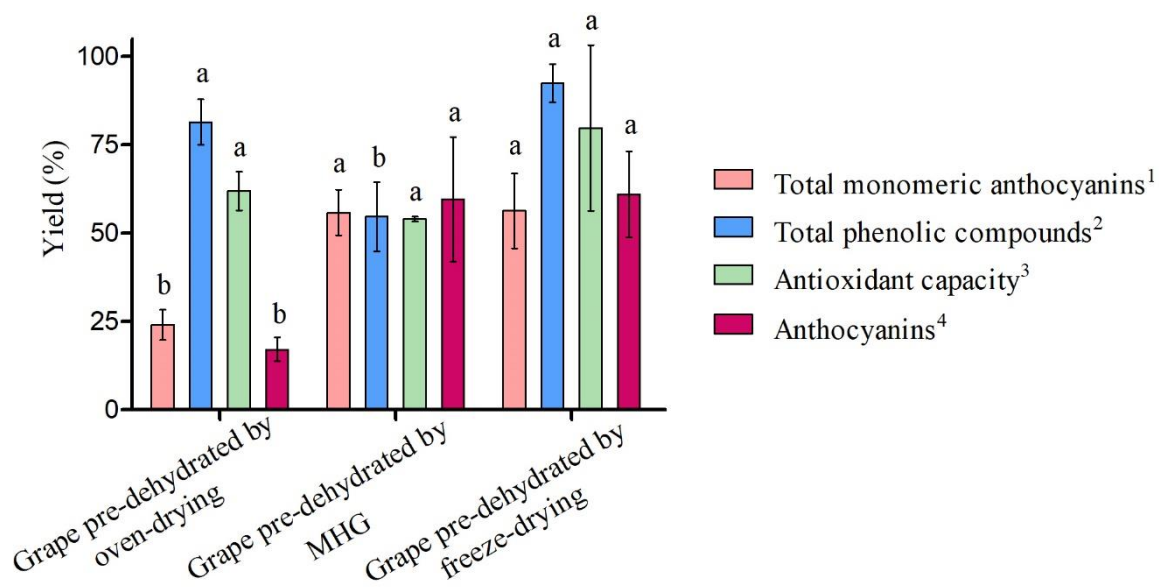


Figure 3. a) Yields obtained by different dehydration methods in the phenolic and antioxidant composition of grapes.

^{1,4} % malvidin-3-glycoside. ² % gallic acid. ³ % trolox.

Mean value \pm standard deviation (n = 3). Means followed by the same letter do not differ from each other by the Duncan test ($p \leq 0.05$).

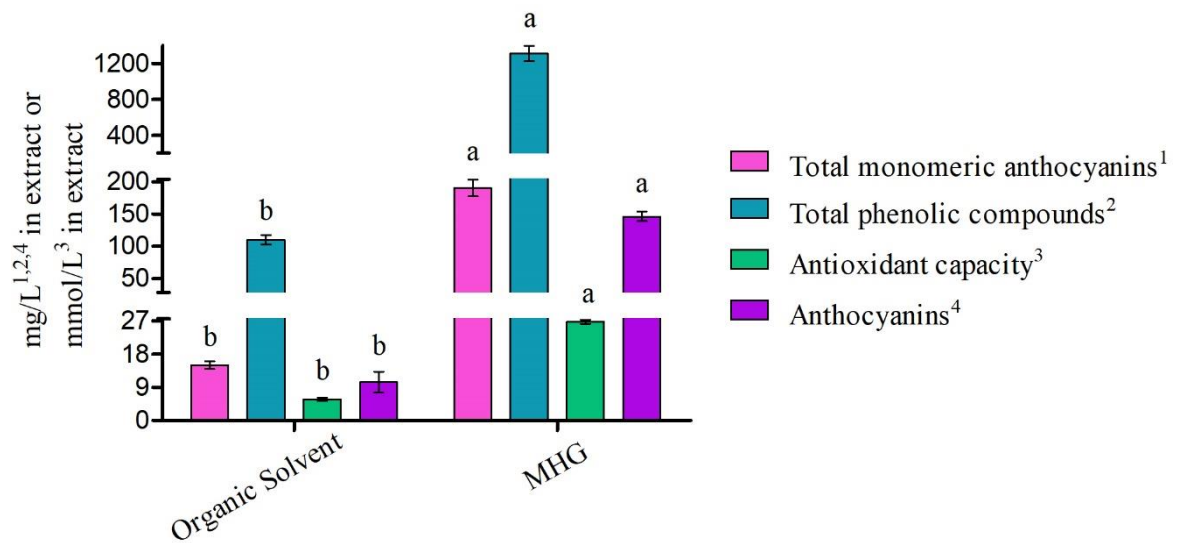


Figure 4. Phenolic composition and antioxidant capacity of extracts obtained grape by MHG and organic solvent.

¹mg malvidin-3-glycoside per liter of extract. ²mg gallic acid per liter of extract. ³mmol trolox per liter of extract. ⁴mg malvidin-3-glycoside per liter of extract.

Mean value \pm standard deviation (n = 3). Means followed by the same letter do not differ from each other by the Duncan test ($p \leq 0.05$).

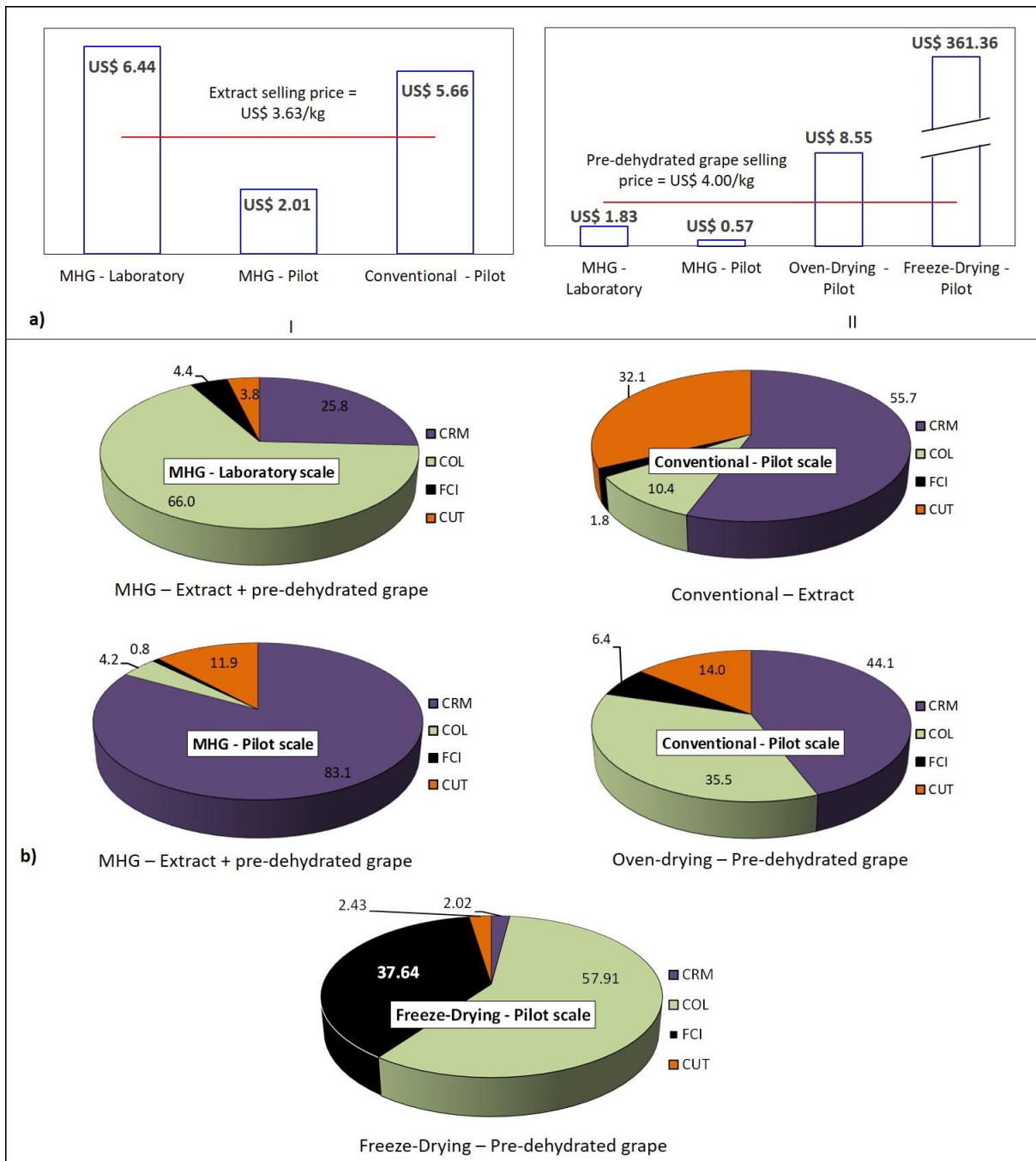


Figure 5. a) COM values for the extract (I) and pre-dehydrated grapes (II) produced by the conventional pilot scale method and MHG method at laboratory and pilot/industrial scales and freeze drying method at laboratory and pilot/industrial scales. b) Contribution for each discriminated cost on the COM for the production of grape extract and pre-dried grapes at a pilot scale in conventional processes, freeze drying and the integrated production of grape extract and pre-dehydrated grapes by MHG at laboratory and pilot scales; CRM: cost of raw material; COL: cost of operational labor; FCI: fixed capital investment; CUT: cost of utilities.

Table 1

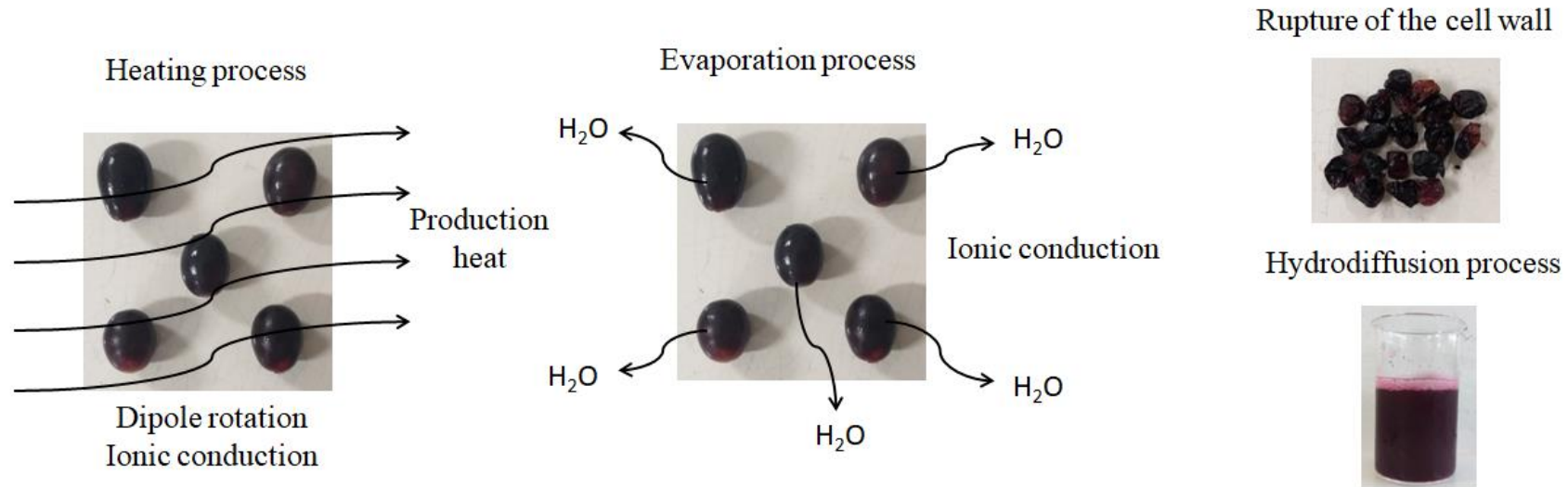
Results of economic return for obtaining grape extracts and production of pre-dehydrated grapes.

	Pilot/industrial scale		
	Conventional (agitation + oven drying)	MHG	Freeze Drying
GM (%)	NR	34.11	NR
ROI (%)	NR	344.02	NR
Payback time (ano)	NR	0.29	NR
IRR (%)	NR	NA	NR
NPV at 7% interest (US\$)	NR	1.913.000,00	NR
Extract productivity (L/year)	36.046	304.119	-
Pre-dehydrated grape productivity (kg/year)	7810	64.530	112

NR: Non-return; NA: Non-applicable.

GM: gross margin; ROI: return over investment; IRR: internal rate of return; NPV: net present value at 7% interest.

1 Supplementary material



→ Interaction of dipoles with polar components of the grape.
 → Alignment of the poles to the electric field applied.
 → Heating of the medium promotes collision of the molecules generating heat.

→ Increased temperature causes collision of polar components and ions in motion.
 → Evaporation of water occurs in the grape.
 → Pressure on the cell wall.

→ Heating + pressure = rupture of the cell wall of the grape.
 → Soluble compounds transfer from the inside to the outside of the grape.

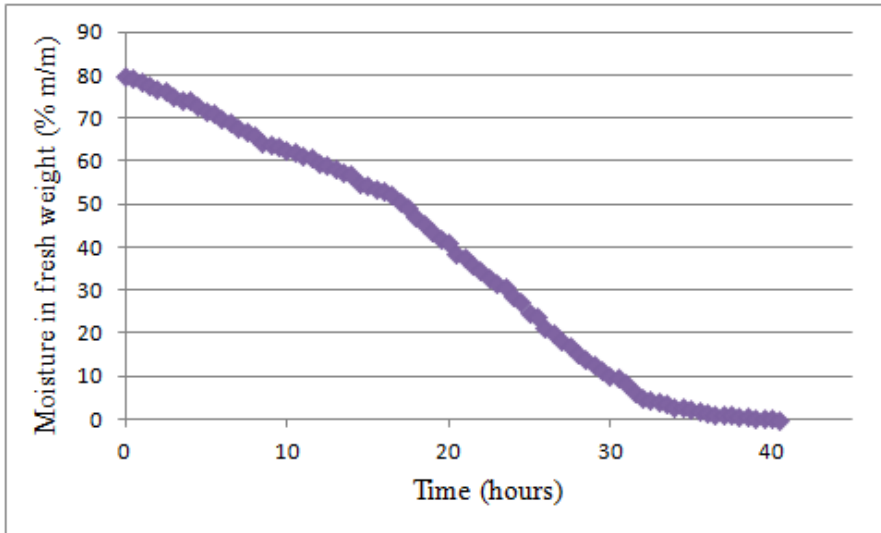
2

3 **Supplementary Figure S 1.** Principles and mechanism that occur during drying and extraction by Microwave of Hydrodiffusion and Gravity (MHG).

4



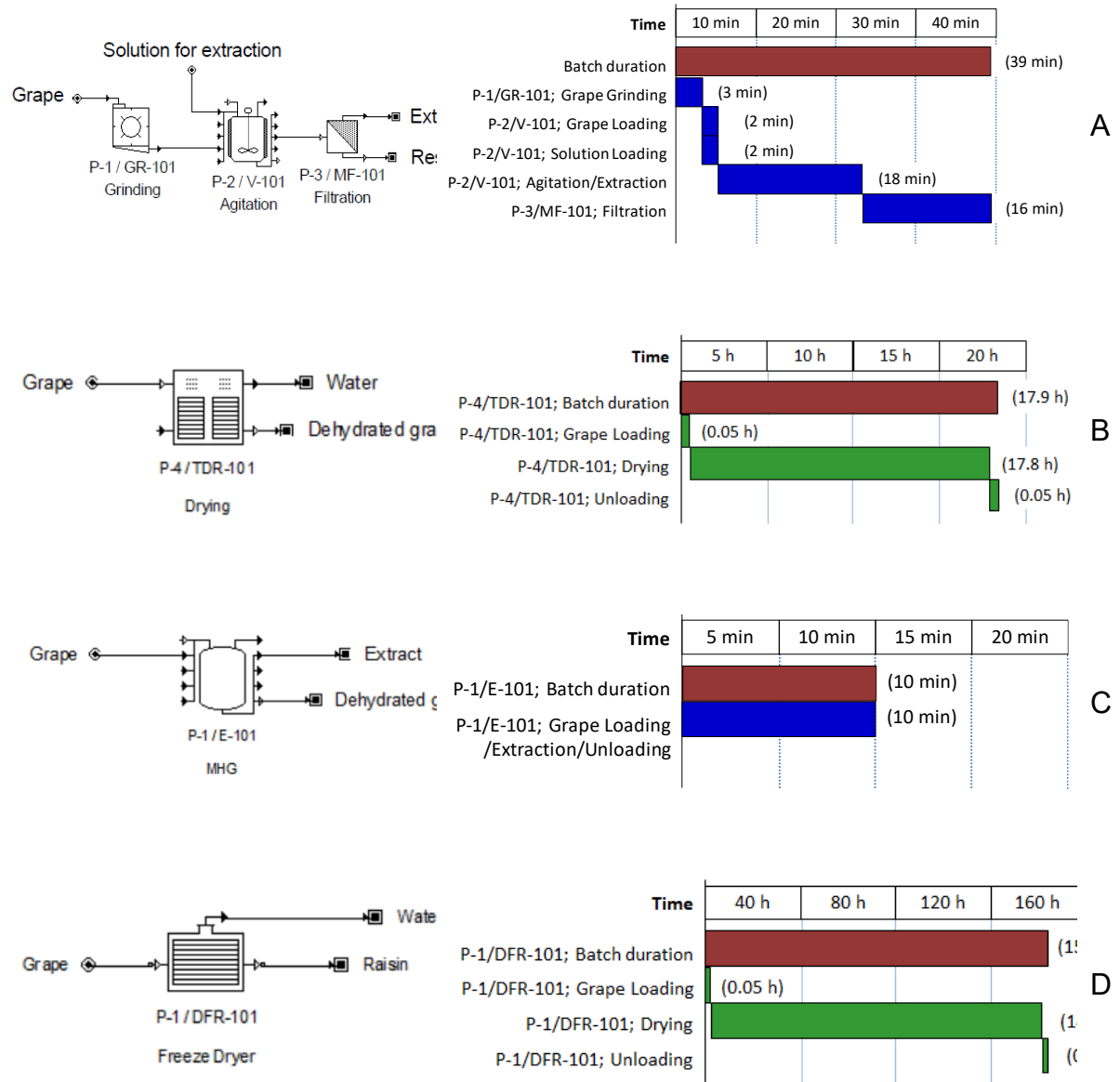
Supplementary Figure S 2. Grape by rapid freezing with the addition of liquid nitrogen.



Supplementary Figure S 3a. Grape drying kinetics by oven drying at 50 °C.



Supplementary Figure S 3b. Grape obtained after drying kinetics.



Supplementary Figure S 4. Flowsheet and Gantt chart (one batch) of organic solvent extraction (A), oven drying (B), extraction by MHG (C) and freeze drying (D).

Supplementary Table S1. Effect of grapes subjected to slow freezing, fast freezing and without freezing.

	Without freezing	Slow freezing	Fast freezing
Moisture (%)	49±3	51,3±0.6	We do not use it as a means of comparison, because the grape broke in half when adding liquid nitrogen
Total monomeric anthocyanins (mg/100g)	20±2	46±8	

¹mg malvidin-3-glycoside per 100 grams of fruit on a dry basis, cv 9.08-17.82%.

Mean value ± standard deviation (n = 3). Means with differ from each other by the test t (Moisture $p \geq 0.32$; Total monomeric anthocyanins $p \leq 0.006$).

Supplementary Table S2. Base cost and constant scaling (M) up for equipment/materials that make up the experimental units.

Item	M	Unit cost (US\$)	Quantity (un.)	Total cost (US\$)
Equipment/material – conventional				
Mixer	0.59	11.69	1	11.69
Balance	0.60	329.55	1	329.55
Agitator	0.49	84.44	1	84.44
Kitassate	0.40	5.88	1	5.88
Vacuum pump	0.55	202.56	1	202.56
Rubber liner	0.40	1.42	1	1.42
Büchner funnel	0.40	9.51	1	9.51
Filter paper	0	0.01	100	10.00
Magnetic fish	0.49	4.15	1	4.15
Beaker	0.40	1.23	1	1.23

Spatula	0.40	1.63	1	1.63
Oven drying	0.55	752.00	1	752.00
Petri dish	0.40	0.18	10	1.80
<i>Total conventional (US\$)</i>				1415.86
Equipment/material –				
MHG				
MHG system	0.59	4768.18	1	4768.18
Balance	0.60	329.55	1	329.55
Beaker	0.40	1.62	1	1.62
Graduate	0.40	2.23	1	2.23
Spatula	0.40	1.63	1	1.63
<i>Total MHG (US\$)</i>				5103.20
Equipment/material –				
freeze drying				
Freeze drying	0.59	7500.00	1	7500.00
Balance	0.60	329.55	1	329.55
Petri dish	0.40	1.75	1	1.75
<i>Total freeze drying (US\$)</i>				7831.30

For calculation purposes, currency conversion was considered to be US\$ 1.00 = US\$ 4.00.

Supplementary Table S3. Initial economic and experimental data in the simulator for the extractions of grape extract and pre-dehydrated grape production at laboratory and pilot/industrial scales.

Economic parameter	Laboratory scale	Pilot/ind. scale	Unity
<i>Fixed investment (FCI)</i>			
Conventional plant	1415.86	67.076.26	US\$
MHG plant	5103.20	77.426.86	US\$
Freeze drying plant	7831.30	118.571.20	US\$
Annual depreciation	10	10	%
Maintenance free	6	6	%

Project lifetime	25	25	Years
Annual working time	2640	7920	h/year
Daily working time	8	24	h/day
<i>Cost of raw materials (CRM)</i>			
Grapes	1.57	1.57	US\$/kg
Acetone	2.80	2.80	US\$/L
Formic acid	4.30	4.30	US\$/L
Distilled water	1.00	1.00	US\$/L
<i>Cost of operating labor (COL)</i>			
Salary (benefits and administration)	3.00	3.00	US\$/h.operator
Number of operators per shift	1	2*	Operators/shift
Daily shifts	1	3	Shifts
Total salary per day	24.00	144.00	US\$/day
<i>Custo de utilidades (CUT)</i>			
Water (for cleaning)	1.00	1.00	US\$/m ³
Electricity	0.25	0.25	US\$/kW.h
<i>Process parameters (experimental)</i>			
Grape pre-dehydrated yield (MHG)	22.83	22.83	g/100g grape
Grape pre-dehydrated yield (conventional)	13.58	13.58	g/100g grape
Grape pre-dehydrated yield (freeze drying)	21.49	21.49	g/100g grape
Extract yield (MHG)	64	64	mL/100g grape
Extract yield (conventional)	1.9	1.9	mL/3g grape
<i>Sales price estimate</i>			
Grape pre-dehydrated	4.00	4.00	US\$/kg
Raisin	8.00	8.00	US\$/kg
Extract (MHG)	3.62	3.62	US\$/L
Extract (Conventional)**	3.62	3.62	US\$/L

M is a constant that depends on the types of equipment (Green and Perry, 2007; Peters and Timmerhaus, 1991; Smith 2005; Turton et al., 2012); * We considered 1 operator for extraction and 1 operator for drying; ** The purification step of the extract was not considered.

Supplementary Table S4. Time and moisture reduction values referring to grape pre-dehydration methods by MHG, oven drying and freeze drying.

Drying	Moisture reduction¹	Time²
MHG	51±5 ^b	0.16
Oven drying	50±1 ^b	17.83
Freeze drying	78.5±0.2 ^a	149.9

¹percentage (%); ²hours (h).

Mean value ± standard deviation (n = 3). Means followed by the same letter do not differ from each other by the Duncan test ($p \leq 0.05$). Coefficient of variation <10%. The time used to obtain pre-dried grapes was fixed for triplicates.

Supplementary Table S5. Phenolic composition of grape extracts and grapes pre-dehydrated by MHG, oven drying and freeze drying for total monomeric anthocyanins, total phenolic compounds, antioxidant activity, and anthocyanins by HPLC.

Sample	Total monomeric anthocyanins ¹		Total phenolic compounds ²		Antioxidant activity ³		Anthocyanins by HPLC ⁴	
	mg/100g	Yield	mg/100g	Yield	mmol/100g	Yield	mg/100g	Yield
Grape (MHG)	280±20	–	2059±146	–	108±6	–	194±38	–
Grape (oven drying; freeze drying)	286±13	–	775±17	–	25±3	–	189±10	–
Grape pre- dehydrated by MHG*	121±11	56±6% ^a	869±110	55±10% ^b	46±2	54±1% ^a	85±8	60±18% ^a
Grape pre- dehydrated by oven drying*	68±10	24±4% ^b	631±40	81±6% ^a	15±4	62±8% ^a	32±5	17±3% ^b
Grape pre- dehydrated by freeze drying*	160±26	56±11% ^a	716±31	92±5% ^a	19±5	80±23% ^a	114±20	61±12% ^a

¹mg malvidin-3-glycoside per 100 grams of fruit on a dry weight, cv 4.47-16.11%. ²mg gallic acid per 100 grams of fruit on a dry weight, cv 2.18-12.60%. ³mmol trolox per 100 grams of fruit on a dry weight, cv 5.08-25.98%. ⁴mg malvidin-3-glycoside per 100 grams of fruit on a dry weight, cv 5.10-17.62%.

* Considering 60.68% moisture for oven drying, 50.76% moisture for MHG and 5.30% moisture for freeze drying.

Mean value ± standard deviation (n = 3). Means followed by the same letter do not differ from each other by the Duncan test (p ≤ 0.05)

Supplementary Table S6. Phenolic composition of grape extracts obtained by organic solvent and MHG for total monomeric anthocyanins, total phenolic compounds, antioxidant activity, and anthocyanins by HPLC.

Extract	Total monomeric anthocyanins¹	Total phenolic compounds²	Antioxidant activity³	Anthocyanins by HPLC⁴
	mg/L	mg/L	mmol/L	mg/L
Organic solvent	15±1 ^b	110±8 ^b	5.8±0.5 ^b	10±2 ^b
MHG	190±13 ^a	1313±85 ^a	26.7±0.5 ^a	146±7 ^a

¹mg malvidin-3-glycoside per liter of extract, cv 6.87-6.96%. ²mg gallic acid per liter of extract, cv 6.48-6.98%. ³mmol trolox per liter of extract, cv 1.99-7.99%. ⁴mg malvidin-3-glycoside per liter of extract, 5.13-27.59%.

Supplementary Table S7. Manufacturing cost (COM) results for obtaining grape extracts and producing pre-dehydrated grapes.

	COM (US\$/kg total products)		COM (US\$/L extract)		COM (US\$/kg grape pre-dehydrated)		
	Conventional	MHG	Conventional	MHG	Conventional	MHG	Freeze drying
Escala laboratorial	NA	7.81	> 3000.00	6.44	>1000.00	1.83	>1000.00
Escala piloto/industrial	NA	2.43	5.66	2.01	8.55	0.57	361.36

NA: Not applicable.

For the purposes of calculation, the density of the extracted aqueous solution was 1 kg.

MANUSCRITO 2**Extração exaustiva de antocianinas do morango por um processo sustentável: Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade**

Este trabalho está em fase de revisão para ser submetido à revista Food Chemistry

Extração exaustiva de antocianinas do morango por um processo sustentável: Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade

Carla A. A. Farias^a (carlaaafarias@gmail.com), Naiara H. Neuenfeldt^a

(naiara.neuenfeldt@gmail.com), Débora P. Moraes^a

(deborapiovesandemoraes@hotmail.com), Cristiano A. Ballus^a (cristiano.ballus@gmail.com),

Giovani Zabot^b (giovani.zabot@ufsm.br), Juliano S. Barin^a (juliano@ufsm.br), Milene T.

Barcia^{a*} (milene.barcia@ufsm.br, telefone: +55(55) 32208353/ autor correspondente)

^aDepartment of Technology and Food Science, Center for Agrarian Sciences, Federal

University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

^bLaboratory of Agroindustrial Processes Engineering (LAPE), Federal University of Santa

Maria (UFSM), Cachoeira do Sul, RS, Brazil

Resumo: O objetivo foi verificar se o processo de Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG) é eficiente na extração das antocianinas do morango. Assim como verificar se o MHG apresenta baixo impacto ambiental e custo na extração das antocianinas, frente à extração convencional de antocianinas. O processo estudado proporcionou extrair 70% das antocianinas em uma única etapa de extração com duração de 15 minutos, e quando realizada reextrações do coproduto com solventes verdes foi possível extrair exaustivamente as antocianinas presentes no morango. O processo utilizando MHG apresentou um baixo impacto ambiental, em virtude dos solventes utilizados, não sendo nocivos á saúde e ao reaproveitamento do coproduto, podendo ele ser aplicado em novos produtos alimentícios e farmacêuticos. Ademais, o processo por MHG mostrou-se economicamente viável frente ao processo convencional, sendo o solvente água destilada o melhor para as reextrações. Assim, o processo por MHG comprovou-se ser exaustivo para as antocianinas do morango, sendo uma alternativa de extração sustentável.

Palavras-chaves: MHG; extração sustentável; solventes verdes; antocianinas; impacto ambiental, análise econômica.

1 Introdução

Recentemente, a busca por uma dieta rica em alimentos funcionais tem se tornado cada vez maior e mais frequente na rotina das pessoas, levando assim, ao aumento no desenvolvimento de produtos que se enquadrem nessa proposta de alimentação saudável e de qualidade (Tylewicz et al., 2019). Estudos comprovam que o consumo diário de alimentos funcionais promovem benefícios à saúde, podendo diminuir o risco do surgimento de doenças crônicas degenerativas (Gowd, Bao, & Chen, 2018; Guimarães et al., 2020). Um tratamento com ingestão de 300 mg/ dia de antocianinas da fruta *Aronia Melanocarpa* por 2 meses, reduziu de forma significativa a pressão arterial sistólica e diastólica em seus pacientes hipertensos, assim como alterou o perfil lipídico em pacientes com síndrome metabólica (Ghaffari & Roshanravan, 2020).

Dentre os alimentos funcionais tem-se o morango, uma fruta com elevado teor de nutrientes (fibras alimentares, vitaminas, minerais) (Martinsen, Aaby & Skrede, 2020) e polifenóis (como flavanoides e ácidos fenólicos), caracterizando-se como fonte antioxidante (Grzelak-Błaszczuk, Karlińska, Grzęda, Rój, & Kołodziejczyk, 2017). Além disso, o morango é uma fruta de grande produção e consumo, sendo atraente ao consumidor devido a características sensoriais de sabor, aroma e cor (Tylewicz et al., 2019). A atraente coloração vermelho brilhante da fruta provém da presença das antocianinas, compostos majoritários da classe dos fenólicos presente no morango (Nile & Park, 2014).

A forma mais usual para obtenção de compostos fenólicos é com base na utilização de solventes orgânicos. Essa extração é classificada como extração sólido-líquido, a qual consiste da mistura de solventes (ex. metanol, etanol, água, dentre outros) em contato com a matriz de interesse (Alexandre, Matias, Duarte, & Bronze, 2018). Porém, o uso de solventes orgânicos pode aumentar o risco de degradação desses compostos (termo-sensíveis), já que as extrações sólido-líquido são mais longas devido ao uso de maceração, centrifugação, filtração, dentre outros, havendo a exposição à luz, ar e temperatura (Garcia-Salas, Morales-Soto, Segura-Carretero, & Fernández-Gutiérrez, 2010; Lorenzo et al., 2018). Além disso, o uso de solventes orgânicos pode promover danos à saúde, assim como contaminações ao meio ambiente e um gasto adicional para tratar o resíduo gerado; quanto ao extrato proveniente da extração, também é necessário um tratamento para remoção de solventes orgânicos, caso venha a ser aplicado em produtos alimentícios (Li, Fabiano-Tixier, Vian, & Chemat, 2013; Alexandre, Castro, Moreira, Pintado, & Saraiva, 2017).

Alguns métodos sustentáveis já vêm sendo abordados para obtenção dos fenólicos, como: ultrassom, campo elétrico pulsado, fluido supercrítico, descarga elétrica de alta tensão, dentre outros (Lorenzo et al., 2018). Outra alternativa é o uso do Micro-ondas de Hidrodifusão e Gravidade (MHG). Seu mecanismo para obtenção do extrato ocorre devido à irradiação das ondas eletromagnéticas das micro-ondas, promovendo a difusão dos metabólitos e da água do interior da fruta para o exterior (Chemat, Vian, & Cravotto, 2012). Com o aquecimento, decorrente da irradiação, ocorre a ruptura da parede celular da fruta, fazendo com que os constituintes (extrato) da mesma sejam recolhidos por gravidade na parte inferior do equipamento, gerando assim um extrato concentrado e de forma rápida (Périno, Pierson, Ruiz, Cravotto, & Chemat, 2016).

Turk et al. (2017) propôs a obtenção de suco de morango utilizando a técnica por MHG, porém não foi avaliado o potencial bioativo do extrato e nem do coproduto, ambos obtidos após extração. Sabe-se que as frutas pós-processamento por MHG, permanecem por sua vez com muitos fitoquímicos na sua constituição, já que a extração não é exaustiva, quando realizada apenas uma única vez (Ravi, Breil, Vian, Chemat, & Venskutonis, 2018). Como alternativa de recuperar os compostos remanescentes no coproduto, tem-se a realização de novas extrações, as quais se enquadram no reaproveitamento destes coprodutos, onde os extratos obtidos podem ser aplicados em alimentos ou em produtos farmacêuticos (Ravi, Breil, Vian, Chemat, & Venskutonis, 2018).

Devido ao fato do coproduto do morango conter baixo teor de umidade, é necessário que haja uma hidratação desse coproduto; para que na extração conseguinte os compostos presentes nele sejam extraídos satisfatoriamente. A fim de evitar problemas ambientais, solventes alternativos como, água destilada, álcool etílico, líquidos iônicos, polietilenoglicóis, fluídos supercríticos, dentre outros, podem vir a serem usados, solventes esses que se enquadram no conceito de química verde (Vian, Fernandez, Visinoni, & Chemat, 2008).

Com isso, o objetivo deste trabalho visa avaliar se a técnica de MHG é eficiente para extração das antocianinas do morango, assim como avaliar se a hidratação do coproduto da extração com diferentes solventes verdes apresenta efeito positivo na extração das antocianinas remanescentes no coproduto. Também, busca-se verificar se o MHG apresenta baixo impacto ambiental, sendo economicamente viável para extração de antocianinas quando comparado à técnica convencional.

2 Materiais e Métodos

2.1 Produtos químicos e reagentes

Ácido cítrico anidro obtido da Dinâmica (Jóia, Brasil) foi utilizado nos experimentos das hidratações. As extrações exaustivas foram realizadas com acetona e ácido fórmico 85% da Dinâmica (Jóia, Brasil). Para análise de antocianinas monoméricas totais foi utilizado tampão cloreto de potássio e acetato de sódio, ambos obtidos da Neon (Suzano, Brasil), ademais, para acidificar os tampões foi utilizado ácido clorídrico da Dinâmica (Joiá, Brasil). Nos compostos fenólicos totais, utilizou-se o reagente Folin-Ciocalteu obtido da Dinâmica (Jóia, Brasil), carbonato de sódio da Êxodo Científica (Sumaré, Brasil) e padrão de ácido gálico ($\geq 98\%$ de pureza) da Neon (Suzano, Brasil). A análise de capacidade de absorção de radicais de oxigênio, foi realizado com os tampões fosfato monobásico (Dinâmica – Jóia, Brasil) e tampão fosfato dibásico (Neon – Suzano, Brasil), assim com o reagente fluoresceína (Êxodo Científica – Sumaré, Brasil) e padrão trolox (ácido(\pm)-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromane-2-carboxílico) com ($\geq 97\%$ de pureza) e radical AAPH (2,2'azobis-2-aminopropano dicloridrato) adquiridos na Sigma-Aldrich (Jurubatuba, Brasil). Na análise cromatográfica, as fases móveis continham ácido fórmico 99-100% grau HPLC da Dinâmica (Jóia, Brasil), acetonitrila (grau HPLC) obtida da Merck (São Paulo, Brasil) e água deionizada obtida com sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e o padrão de pelargonidina-3-glicosídeo ($\geq 98\%$ de pureza) obtido pela Carbosynth (Old Station Bussiness, Reino Unido).

2.2 Amostras de morango

Foram utilizados morangos (*Fragaria x ananassa* Duch.) das cultivares San Andreas e Albion fornecidos no ano de 2019 pela empresa Pomar Blueberry, localizada na cidade de Vacaria no estado do Rio Grande do Sul/Brasil. Os morangos foram armazenados sob congelamento a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a execução dos experimentos.

2.3 Processos de extração

Os processos de extração das antocianinas por MHG, obtenção de frações por MHG e extração convencional utilizando solventes orgânicos estão demonstrados na Figura 1.

2.3.1 Otimização univariada da potência do MHG para extração de compostos fenólicos do morango

A otimização para extração dos compostos fenólicos do morango foi realizada no equipamento MHG (modelo NEOS-GR, Itália), o qual é constituído por um recipiente de vidro com capacidade de 2 litros, juntamente de uma rede de filtros e tampa de politetrafluoretileno

(PTFE). O micro-ondas é acoplado a um condensador conectado ao banho ultratermostático a 10 °C com o intuito de resfriar a amostra após a extração. Desta forma, 200 gramas de morango congelado, como descrito por Cendres, Hoerlé, Chemat, & Renard (2014), foram cortados ao meio e submetidos ao aquecimento do micro-ondas em 3 diferentes potências (Figura 1a). Para a escolha da melhor potência de extração no MHG foram avaliados parâmetros como: tempo de extração, teor de antocianinas monoméricas totais, compostos fenólicos totais, capacidade antioxidante e teor de umidade. Foram avaliadas as potências de 400, 500 e 600 Watts (W). O tempo estimado de extração foi correspondente ao tempo de liberação de água pela fruta transcorrida pelo condensador sem que houvesse a queima da mesma (monitorada visualmente), e o tempo fixado para término do processo foi referente ao momento em que não se observava mais extrato saindo da fruta. Por conseguinte, o extrato obtido por MHG foi coletado em provetas e o mesmo foi utilizado para avaliar a melhor potência de extração.

2.3.2 Extração e hidratação do coproduto de morango utilizando diferentes solventes verdes para obtenção de frações das antocianinas por MHG

Com a finalidade de extrair o maior conteúdo de antocianinas do morango (classe majoritária de fenólicos presente no morango), o coproduto remanescente no suporte do MHG obtido após a extração da fruta *in natura* sem o uso de solvente (primeira extração), foi hidratado com dois diferentes solventes verdes, para posteriores reextrações (Figura 1b). Os solventes empregados nas reextrações foram: água destilada (SV1) e água acidificada com ácido cítrico pH 1,5 (SV2), utilizado em decorrência das antocianinas serem estáveis em pH ácido. A potência utilizada na primeira extração, foi referente à escolhida na otimização do método de extração do morango (500 Watts e 15 minutos). Após, utilizou-se a abordagem Watts/grama (W/g) para determinar a potência de extração das demais reextrações, em virtude do coproduto do morango reduzir muito seu tamanho e ocasionar queima do material após a primeira extração (dados obtidos com testes experimentais); (nas reextrações subsequentes o volume de solvente utilizado na hidratação do coproduto foi equivalente ao volume de extrato gerado na fração anterior (ex: fração 1 = 250 mL de extrato extraído, fração 2 hidratada com 250 mL de solvente)). O tempo utilizado para hidratar o coproduto do morango foi de 25 minutos (Tabela S1). Após a hidratação, o coproduto e o solvente foram congelados com nitrogênio líquido e submetidos à reextração no MHG, onde obteve-se um tempo de extração de 7 minutos, sendo o tempo suficiente para extrair todo o extrato do coproduto sem ocorrer a queima do mesmo. As hidratações foram realizadas repetidamente até não se observar mais leitura das antocianinas pelo método de antocianinas monoméricas totais ou até obtenção de

um volume de extrato limitante para realização das análises. Os extratos obtidos das reextrações foram mantidos sob congelamento até realização das análises.

2.3.3 Extração das antocianinas do morango utilizando solventes orgânicos

As extrações exaustivas com solvente orgânico (Figura 1c) ocorreram para o morango *in natura* e para os dois coprodutos obtidos após os processos de hidratações com o SV1 e SV2 remanescentes do MHG. Para isso, 3 gramas do morango *in natura* e dos coprodutos do MHG foram triturados e extraídos sob agitação por 18 minutos com 60 mL de uma solução aquosa de 20% de acetona e 0,35% de ácido fórmico. Após agitação, a amostra passou por uma filtração a vácuo, com o intuito de obter um extrato livre de partículas, e seu volume foi completado para 100 mL, como descrito por Bochi et al. (2014). A eficiência extração foi confirmada por cromatografia líquida (onde obteve-se rendimento de 99,8% das antocianinas da amostra). Os extratos do morango *in natura* e os coprodutos do MHG obtidos por meio desta extração foram posteriormente injetados no sistema de cromatografia líquida.

2.4 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado segundo o Instituto Adolfo Lutz (2008), a fim de determinar a quantidade de água restante no coproduto do morango após o processo de extração por MHG para escolha da melhor potência.

2.5 Análise colorimétrica

A análise instrumental de cor foi realizada em colorímetro (Minolta CR-300), onde foi avaliada a cor das frações obtidas por MHG em uma escala CIElab. O colorímetro apresenta uma abertura de 8 mm, ângulo do observador de 10°, utilizando como iluminação D65. Ademais, foram realizadas 3 leituras de cada amostra no modo componente especular excluído (SCE), no qual avalia a refletância difusa, ou seja, é a forma com que o observador enxerga a cor de um objeto.

2.6 Quantificação dos compostos fenólicos por espectrometria UV-Visível

2.6.1 Compostos fenólicos totais

A quantificação dos compostos fenólicos totais foi determinada pelo método colorimétrico por espectrometria UV-Visível utilizando Folin-Ciocalteu, segundo Singleton, Orthofer, & Lamuela-Raventós (1999). Uma curva de calibração com concentrações de 0,0109 a 0,0763 mg.L⁻¹ de ácido gálico foi utilizada. A leitura da curva e das amostras obtidas pela otimização da melhor potência do morango por MHG foi realizada em um comprimento de

onda de 760 nm e os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por 100 gramas de fruta.

2.6.2 Antocianinas Monoméricas Totais

A quantificação do teor de antocianinas monoméricas totais foi realizada com base na metodologia do pH diferencial, segundo Giusti & Wrolstad (2001), onde dissolveu-se a amostra em dois tampões (pH 1,0 cloreto de potássio (0,025 M) e ácido clorídrico, e pH 4,5 acetato de sódio (0,4 M) e ácido clorídrico) para avaliar as transformações estruturais dos cromóforos em função dos tampões usados e suas respectivas absorções de energia por espectrometria UV-Visível. As leituras das amostras foram realizadas nos comprimentos de onda de 510 e 700 nm. Os valores foram expressos em mg de pelargonidina-3-glicosídeo por 100 gramas de fruta. Esta análise foi realizada para os extratos obtidos na otimização da melhor potência de extração do morango por MHG.

2.7 Capacidade antioxidante - Capacidade de absorção de radical oxigênio (ORAC)

A capacidade de absorção de radical oxigênio (ORAC) é um método *in vitro* baseado na metodologia de Ou, Hampsch-Woodill, & Prior (2001). Neste método, avaliamos o efeito do extrato em inibir o radical, para que este, não reaja com a fluoresceína, impedindo assim, seu decaimento. Durante 90 minutos, leituras são monitoradas a cada minuto por um detector de fluorescência nos comprimentos de onda de excitação (485 nm) e emissão (528 nm). Uma curva de calibração com trolox foi realizada nas concentrações de 12 a 96 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, sendo os resultados expressos em mmol de trolox por 100 gramas de fruta. Esta análise foi realizada para escolha da melhor potência de extração do morango por MHG.

2.8 Separação, identificação e quantificação das antocianinas por LC-DAD-MS/MS

Os compostos de interesse neste estudo, as antocianinas, foram caracterizadas por cromatografia líquida acoplado a um triplo quadrupolo (LCMS 8045, Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com fonte de ionização por eletrospray (ESI). A separação ocorreu com base na metodologia descrita por Barcia et al. (2014), a qual se sucedeu em uma coluna de fase reversa Zorbax Eclipse XDB C-18 (150 mm, 2.1 mm, 3.5 μm tamanho de partícula), em um fluxo de 0,19 mL.min^{-1} , com temperatura de forno de 40 °C e volume de injeção de 10 μL . Os solventes utilizados para separação foram constituídos de água, acetonitrila e ácido fórmico (88,5:3:8,5, v/v/v) como fase móvel A e água, acetonitrila e ácido fórmico (41,5:50:8,5, v/v/v) como fase móvel B. O gradiente linear para a fase móvel B foi de 0-8 min, 3%; 8-28 min, 30%; 28-34 min, 50%; 34-38 min, 100%; 38-40 min, 100%; 40-46 min 3%, completando 46 minutos de corrida. Para identificação, foram utilizados os seguintes parâmetros na fonte ESI: modo de

ionização positivo; fluxo de gás de nebulização 2,0 L/min, fluxo de gás de secagem 4,0 L/min; fluxo de gás de aquecimento 6,0 L/min; interface de voltagem 4,9 kV; temperatura da interface 346 °C; temperatura DL 163 °C; temperatura do heat block 200 °C; voltagem do dynode 10 kV; voltagem detector 1,78 kV. Eventos de reação múltipla (MRM) foram otimizados usando o Software LabSolutions para o padrão de pelargonidina-3-glicosídeo (Tabela S2). Para quantificação das antocianinas foi utilizado uma curva de calibração de pelargonidina-3-glicosídeo com concentrações de 0,15 a 0,75 mg.L⁻¹ (R² = 0,992), a leitura da curva e amostras foi realizada em um comprimento de onda de 510 nm. Os resultados foram expressos em mg de pelargonidina-3-glicosídeo por 100 gramas de fruta.

2.9 *Índice de Processo Analítico Verde (GAPI)*

A metodologia Índice de Processo Analítico Verde, do inglês Green Analytical Procedure Index (GAPI), descrita por Płotka-Wasyłka (2018) vem com o intuito de avaliar o caráter verde dos procedimentos em análise. Esta metodologia avalia o processo analítico desde a amostragem até sua determinação final, sendo suas respostas plotadas em pictogramas (cinco) subdivididos em três níveis de avaliação para cada etapa analítica do processo. É utilizada uma escala de cores (verde, amarelo e vermelho), que indicam se o impacto ambiental do processo é baixo, médio ou alto, respectivamente. Esta metodologia foi utilizada para comparar os processos de extração por MHG (sem solvente e com uso de solventes verdes) e solvente orgânico.

2.10 *Análise econômica*

A avaliação econômica foi realizada no software SuperPro Designer 9.0[®] (Intelligen Inc., Scotch Plains, NJ, USA). Inicialmente, a avaliação foi desenvolvida para o processo em escala laboratorial, com os dados descritos na Figura 3 e nas Tabelas S3, S4, S5, S6 e S8. Para a técnica de extração, considerou-se um adicional de cerca de 20% de custo de investimento para equipamentos não-listados na Tabela S3. O custo de manufatura (COM) e a contribuição percentual dos custos discriminados (investimento em capital fixo - FCI, custo de matérias-primas - CRM, custo de mão-de-obra operacional - COL e custo das utilidades - CUT) foram avaliados seguindo os modelos típicos determinado no software de simulação. Não foram considerados gastos com taxas de administração, juros de financiamento e seguros. Também não foram considerados gastos com locação de prédios e salas/laboratórios.

Nota-se que o congelamento para as extrações (Figura S2a) foi definido em 14 min, apenas. Isto significa que, por exemplo, 26 amostras de 200 g cada foram colocadas no freezer para congelar por aproximadamente 6 h (apenas o tempo foi dividido para cada amostra). Isto

quer dizer que o freezer permite comportar mais amostras do que a quantidade processada por MHG por cada batelada (em escala de laboratório). Assim, é possível realizar o congelamento concomitantemente com a extração. De fato, para a obtenção das frações 2 a 7 (Figura S2b), o material sólido das frações anteriores adicionado de água precisa ser congelado. No entanto, considerou-se que o congelamento ocorre simultaneamente, ou seja, faz-se várias bateladas para se obter a fração 1, depois várias bateladas para se obter a fração 2 e assim por diante. Isto dá o tempo suficiente para os congelamentos necessários e permite otimização do processo. A mesma linha de raciocínio foi adotada para o tempo de hidratação.

2.11 Análise estatística

A análise estatística utilizada foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com análise de variância (ANOVA), seguida por teste post hoc de Duncan para avaliar diferença estatística na escolha da melhor potência de extração do morango por MHG, e teste post hoc de Newman Keuls para avaliar diferença entre os tratamentos de hidratação do coproduto do morango com diferentes solventes verdes e entre as frações obtidas pelo mesmo e teste de Pearson's para avaliar correlação dentre os tratamentos. Foram considerados estatisticamente significativos valores com $p \leq 0,05$. O software utilizado nos tratamentos dos dados foi o SAS Studio e Statistica.

3 Resultados e Discussões

3.1 Otimização da melhor potência do MHG para extração dos compostos fenólicos do morango

Com base nos experimentos realizados (Figura 2) para escolha da melhor potência de extração, observou-se que a potência de 500 Watts foi a que apresentou resultados satisfatórios, apresentando uma maior concentração de compostos fenólicos em menor tempo de extração. Esses parâmetros foram os que apresentaram resultados significantes quando comparados às demais potências avaliadas nesse estudo.

As potências de 400, 500 e 600 Watts se igualaram estatisticamente para antocianinas monoméricas totais, atividade antioxidante e teor de umidade. Já para os compostos fenólicos totais, foi possível observar que para a potência de 600 Watts, houve um decréscimo no seu teor (71 ± 9 mg de ácido gálico /100 gramas de fruta) quando comparado as potências de 400 e 500 Watts (87 ± 8 e 87 ± 7 mg de ácido gálico /100 gramas de fruta, respectivamente).

O tempo de extração foi significativo para todas as potências avaliadas, sendo o tempo para a potência de 600 Watts a que apresentou menor duração (13.17 ± 0.08 min), seguido da

potência de 500 Watts (14.9 ± 0.4 min) e por fim a de 400 Watts (18.5 ± 0.1 min). Além da potência de 600 Watts ter apresentado menor tempo de extração, também foi a que apresentou menor teor de compostos fenólicos, mostrando que o uso de altas potências pode promover a degradação dos compostos fenólicos do morango.

Estudos relatam possíveis degradações, como as ocorridas no morango, e justificam afirmando que, com o aumento da potência há um aumento da energia do sistema (energia térmica) e da temperatura do forno. Esses fatores fazem com que haja um maior rendimento de extração em volume de extrato (mililitro) (Singh, Jairaj, & Srikant, 2012). Porém, ao superaquecer uma amostra rica em bioativos, um efeito contrário pode ocorrer, obtendo assim, um baixo rendimento de extração dos bioativos devido à degradação destes compostos por serem sensíveis ao calor (DiNardo, Subramanian, & Singh, 2020). O morango é caracterizado por apresentar compostos termossensíveis na sua constituição, como os flavanoides, constituídos de pelargonidina, quercetina, kaempferol, ácidos cinâmicos, como o p-cumárico, dentre outros (Nowicka, Kucharska, Sokół-Łętowska, & Fecka, 2019).

Com isso, após otimização do método de extração do morango, chegou-se aos parâmetros ideais de 500 Watts como potência e, aproximadamente, 15 minutos para o tempo de extração. Essas condições proporcionaram um extrato com elevado teor fenólico.

3.2 Comparação entre os métodos de extração de antocianinas

A cor do morango é uma das características mais atrativas da fruta, sua tonalidade, está associada à presença das antocianinas (Antunes & Reisser Júnior, 2016). Ademais, as antocianinas representam 41% da totalidade dos compostos fenólicos presentes no morango, sendo elas consideradas pigmentos naturais para aplicação de produtos alimentícios (Aaby, Mazur, Nes, & Skrede, 2012; Antunes & Reisser Júnior, 2016). Desta forma, optou-se pela obtenção de extratos no MHG contendo compostos fenólicos antocianínicos.

A primeira fração da extração do morango, denominada fração 1, foi realizada com as condições já otimizadas na escolha da melhor potência (500 Watts e 15 minutos), já as reextrações realizadas do coproduto hidratado com o SV1 e SV2 (denominadas fração 2, 3, 4, 5, 6 e 7) descritas na metodologia, foram efetuadas para verificar a eficiência das hidratações do coproduto na obtenção de maior extração de antocianinas. Com isso, percebe-se que na primeira fração obtida do processo de extração por MHG, referente à fruta *in natura*, sem uso de solvente, foi possível extrair em torno de 70% das antocianinas da fruta (Figura 3). No entanto, quando avaliada a concentração de antocianinas extraída do coproduto a partir da

utilização do SV1 para hidratação, foi possível obter mais 6 frações (Figura 3), a qual observamos que a fração 2 foi a que apresentou maior concentração de antocianinas, extraíndo 13,01%. A concentração de antocianinas foi reduzida a partir da fração 3 igualando-se estatisticamente às frações 4, 5, 6 e 7, que extraiu o restante dos 13,93% das antocianinas do coproduto. Ao avaliar as reextrações utilizando o SV2, nota-se que dentre as 5 frações obtidas com o MHG (Figura 3), as frações 2, 3, 4, 5 e 6 não diferiram quanto a concentração de antocianinas extraídas no processo, promovendo a extração de 24,48%. Com base nos resultados, é possível observar que para ambos os solventes avaliados (SV1 e SV2), os teores de antocianinas extraídas decresceram quando o coproduto foi submetido à reextração. Além do mais, ao considerar a extração da fruta *in natura* sem solvente e as reextrações até a fração 3 de ambos os solventes SV1 e SV2, nota-se que foi possível extrair mais de 90% das antocianinas presentes no morango.

Ao considerar a relação dos solventes a cada fração reextraída, observamos que não houve diferença estatística no teor de antocianinas extraídos com SV1 e SV2. Este comportamento também foi observado ao final das extrações (total de antocianinas obtido com fruta *in natura* e reextrações), a qual ambos solventes extraíram teores iguais de antocianinas do morango, conforme apresentado na Figura 4. Em contrapartida, o SV2 proporcionou a diminuição de uma fração de reextração em relação ao SV1. Também notamos que nas extrações, o somatório das frações dos extratos obtidos por MHG (Figura 4 e Tabela S8) igualaram-se estatisticamente a extração com solvente orgânico (considerada extração exaustiva convencional), mostrando a eficiência do processo por MHG para extração exaustiva das antocianinas do morango. Desta forma, a extração realizada por MHG destaca-se perante a extração com solvente orgânico em decorrência da não utilização e/ou uso de solventes verdes, considerando-se uma extração sustentável, diferente da extração convencional (solvente orgânico) onde o uso de solventes orgânicos, pode trazer riscos à saúde humana, poluições ao meio ambiente e contaminações químicas (Bi, Tian, & Row, 2013; Li, Fabiano-Tixier, Vian, & Chemat, 2013). Além disso, o coproduto após reextrações no MHG, ainda pode vir a ser reaproveitado em aplicações alimentícias ou farmacêuticas, decorrente do teor de antocianinas restante (Figura 4 e Tabela S8), onde para o SV1 o coproduto reteve 2.5 ± 0.5 mg de pelargonidina-3-glicosídeo/100g do coproduto e o SV2 $6,6 \pm 0.05$ mg de pelargonidina-3-glicosídeo/100g do coproduto. O que pode ter proporcionado um maior teor de antocianinas no coproduto do morango com SV2 é o meio ácido que esse solvente encontra-se (pH 1,5). Pois, sabe-se que as antocianinas caracterizam-se por serem estáveis em meios ácidos, encontrando-se na sua forma cátion *flavilium* (Nogueira,

Soares, Cavasini, Fakhouri, & de Oliveira, 2019), permitindo assim, uma maior estabilidade das antocianinas contidas no coproduto. Porém se observarmos a concentração de antocianinas extraída na fração 1 (fruta *in natura*), percebe-se uma variação do processo de extração (CV <17%) o que pode explicar a diminuição de uma etapa de reextração quando utilizado o solvente SV2.

Na coloração das frações (Figura 5 e Tabela S7), é possível observar que tanto para o SV1 quanto o SV2 à medida que as frações são obtidas, sua luminosidade (L) tende a ficar mais claro. Isto pode ser decorrente do fato de a coloração das frações para o parâmetro a^* (valores positivos tendência ao vermelho) ficarem menos intensas para o vermelho durante a obtenção das frações. No SV1 é nítido o decréscimo sofrido pelo parâmetro a^* conforme as frações vão aumentando, sendo a fração 1 a que apresenta maior intensidade ao vermelho. Além disso, a concentração em que as antocianinas podem estar diluídas no extrato pode ter influência na coloração dos extratos, já que o rendimento (volume em mL) obtido é diferente dentre as frações. Ademais, observamos que o parâmetro a^* e as antocianinas apresentam uma correlação significativa e negativa em relação ao parâmetro L ($p = -0,98$ e $p = -0,93$, respectivamente), mostrando que quanto maiores os valores obtidos por a^* e antocianinas, menor será a luminosidade da fração. Para o SV2 a intensidade ao vermelho apresentou-se de forma mais igualitária, mas mesmo assim foi observado correlação significativa e negativa para os mesmos parâmetros citados acima (L e a^* $p = -0,61$ e L e antocianinas $p = -0,83$). Este fato pode ser explicado em decorrência do meio em que o extrato encontra-se (meio ácido), sendo as antocianinas mais estáveis em meio ácido, proporcionando assim, esse efeito na tonalidade das frações. Nota-se que a fração 1 além de ser a que apresenta uma maior intensidade de cor ao vermelho, também é a fração que extrai a maior concentração de antocianinas, sendo este comportamento também observado para as demais frações em relação a coloração do parâmetro a^* e concentração de antocianinas. Quando avaliado o efeito de correlação que o parâmetro a^* tem em relação às antocianinas, foi possível observar uma correlação significativa e positiva (diretamente proporcional), sendo a correlação para o SV1 de $p = 0,95$ e para o SV2 de $p = 0,49$. Neste sentido, a obtenção de extratos com tonalidades colorimétricas diferentes e potencialmente bioativas podem vir a ser aplicados em produtos alimentícios como corantes naturais, em decorrência da sua cor e propriedades benéficas à saúde (Maria de Carvalho Tavares et al., 2019).

Neste trabalho, foi possível identificar 2 compostos antociânicos nos extratos obtidos do morango. Vale ressaltar, que esses compostos estiveram presentes na fração 1, assim como nas

demais frações obtidas das reextrações do coproduto, em ambos solventes analisados. Além disso, foram detectadas e quantificadas nos coprodutos e no extrato de morango obtido por solvente orgânico. O composto majoritário identificado nos extratos de morango foi a pelargonidina-3-glicosídeo (m/z 432,90-271,15), correspondendo a 90% das antocianinas no morango, seguido da pelargonidina-3-rutinosídeo (m/z 579,00-271,15) representando os demais 10% das antocianinas presentes no morango. Esses resultados corroboram com os obtidos por Nowicka, Kucharska, Sokół-Łętowska, & Fecka (2019) e Aaby, Mazur, Nes, & Skrede (2012) o qual se tem a identificação desses compostos, sendo a pelargonidina-3-glicosídeo a antocianina majoritária do morango.

Diante disso, verificamos que mais de 90% das antocianinas do morango são extraídas até a terceira fração no processo por MHG, para ambos solventes utilizados (SV1 e SV2). Além disso, notou-se que não há efeito do solvente quanto ao teor de antocianinas extraído. Ademais, foi possível observar que as extrações (fruta *in natura* e reextração) por MHG se equivalem à extração com solvente orgânico, podendo ser uma alternativa de uso sustentável. E que dentre as antocianinas presentes no morango, a pelargonidina-3-glicosídeo destaca-se, sendo o composto majoritário da fruta.

3.3 Avaliação das metodologias de extração referente aos atributos de química verde pela ferramenta GAPI

A fim de avaliar o impacto ambiental dos métodos de extração: extração por MHG, extração em frações por MHG e extração por solvente orgânico - utilizou-se a ferramenta GAPI. Esta metodologia é recente e aborda atributos da química verde, desde a coleta da amostra até processo final de extração (Płotka-Wasyłka, 2018). Ao fazer a análise dos pictogramas é possível observar que o procedimento que apresenta baixo impacto ambiental é a extração por MHG, seguida pela extração em frações por MHG e por último, apresentando maior impacto ambiental, o processo de extração por solvente orgânico.

Para obtenção dos resultados (Figura 6 e Tabela S9) é necessário fazer a análise de cada pictograma separadamente, avaliando cada etapa do processo de extração. O pictograma (1), referente à preservação e armazenamento das amostras, mostra que os três processos de extração comportaram-se igualmente. O preparo da amostra é demonstrado no pictograma (2), onde é possível observar um aumento no uso de solventes (item 7), iniciando-se pela extração por MHG, onde não se utiliza solvente, seguido da extração em frações por MHG, a qual utiliza dois solventes verdes, e por fim a extração com solvente orgânico. No pictograma (3), o tema abordado é a utilização de reagentes químicos e seu risco à saúde. Assim, tem-se zero risco na

extração por MHG, onde não há o uso de solventes químicos, seguido pela extração em frações por MHG, a qual faz a utilização dos solventes água destilada e água acidificada com ácido cítrico pH 1,5, e por último a extração com solvente orgânico, a qual utiliza uma mistura de água (69,65%), acetona (30%) e ácido fórmico (0,35%). Ou seja, o uso de solventes orgânicos pode ser mais nocivo à saúde, de acordo com o NFPA (Associação Nacional de Proteção Contra Incêndios, do inglês National Fire Protection Association). A instrumentação utilizada nos processos de extração é ilustrada no pictograma (4), onde os temas abordados são o consumo de energia, emissão de vapores, coproduto gerado e seu reaproveitamento. Com base nisso, o coproduto gerado por MHG pode ser reaproveitado em outros processos, já que o coproduto não entra em contato com nenhuma substância química, diferente do que ocorre na extração por solvente orgânico, onde há contato com substâncias químicas, tendo o resíduo ter que passar por um tratamento adequado, muitas vezes inviável economicamente. Ademais, o uso de solvente orgânico promove contaminação do ar, devido à emissão de vapores e poluição do meio ambiente. Por fim, o pictograma (5) representa o tipo de processo (direto ou indireto), o qual mostra que a extração por MHG requer o preparo de cortar a fruta ao meio. A extração em frações por MHG necessita da hidratação do coproduto com os dois solventes verdes, enquanto que para a extração com solvente orgânico, primeiro a fruta precisa ser triturada para receber a aplicação do solvente, agitada e filtrada, o que as caracteriza como processos indiretos.

3.4 Análise econômica

No aspecto de avaliação econômica, a técnica MHG demonstra-se promissora em relação à convencional para a obtenção de extratos de morango contendo antocianinas. Observa-se que a extração por MHG (primeira fração) em escala de laboratório tem custo de manufatura (COM) de US\$ 1,29/100 mL de extrato, sendo que o extrato apresenta aproximadamente 0,18 mg/mL de antocianinas. Se for considerado o custo equivalente para produzir extrato com 1 g de antocianina, o COM fica próximo de US\$ 70,00 para a técnica MHG. Para a técnica convencional, o COM é aproximadamente 30 vezes maior, ultrapassando os US\$ 2100,00 para produzir extrato contendo 1 g de antocianinas.

De fato, neste primeiro estudo voltado para uma abordagem econômica para a obtenção de extrato de morango, as simulações dos processos em escala laboratorial resultam em valores relativamente altos. Isto quer dizer que há uma tendência de diminuição do COM quando se aumenta a escala, pois se consegue otimizar o uso de equipamentos, energia e mão-de-obra, dentre outros. Em escala laboratorial, geralmente o COL tende a ser alto, como visto na Tabela 1b. Embora não foi possível encontrar estudo para se comparar diretamente os resultados

obtidos neste trabalho, esta tendência tem sido reportada em estudos afins que investigaram outras matérias-primas contendo compostos bioativos (Zabot et al., 2018; Vieira et al., 2013; Santos et al., 2012).

Por exemplo, em escala de laboratório usando a técnica de extração assistida por ultrassom, o COM para obtenção de extrato de *Euterpe edulis* contendo antocianinas variou de aproximadamente US\$ 9,06/100 g de extrato até aproximadamente US\$ 16,50/100 g de extrato (Vieira et al., 2013). Em escalas piloto e industrial usando a técnica de extração com líquido pressurizado, os valores COM para obtenção de extrato de cascas de jaboticaba contendo antocianinas foram de US\$ 106,00/100 g de extrato e US\$ 85,00/100 g de extrato, respectivamente (Santos et al., 2012). Nesse caso, a técnica MHG para a obtenção de extrato de morango demonstra-se promissora, pois permite a obtenção de extratos concentrados em antocianinas com valores de custo equivalentes ou menores aos reportados na literatura científica para extratos obtidos em condições similares.

Quando se avalia o COM das reextrações para obtenção das frações 2 a 7 usando água para hidratação, as frações 2, 3 e 4 apresentam valores menores do que a primeira extração, atingindo até US\$ 0,59/100 mL de extrato na segunda fração. No entanto, o valor para cada grama de extrato se torna maior em função de que as frações subsequentes à primeira se tornam menos concentradas em antocianinas, conforme apresentado na Tabela 1a. Por outro lado, quando se avalia o COM das reextrações para obtenção das frações 2 a 6 usando água com ácido cítrico para hidratação, tais frações possuem valores de COM maiores (US\$ 1,93-2,68/100 mL de extrato) do que a primeira fração (US\$ 1,29/100 mL de extrato). Este comportamento é atribuído ao maior custo do ácido cítrico em relação à água destilada pura, o que torna o CRM maior.

Logo, em termos econômicos, é possível identificar que a técnica MHG permite a obtenção de extratos com valores de COM menores do que a técnica convencional. Além disso, dependendo a proposta, pode-se avaliar a estratégia de fazer as reextrações após hidratação com água até a quarta fração, pois permite maior aproveitamento da mesma matéria-prima inicial e permite extrair até 96,8% de antocianinas. Estes resultados representam um primeiro passo para estudos mais aprofundados no assunto, especialmente voltados para simulação em escalas maiores e voltados para a avaliação de outros parâmetros econômicos, como percentual de retorno sobre o investimento, margem bruta e tempo de retorno.

4 Conclusões

Este trabalho atestou a eficiência do uso da técnica MHG para extração dos compostos fenólicos do morango, obtendo como condições ideais para extração 500 Watts de potência e tempo de aproximadamente 15 minutos. Essas condições proporcionaram a obtenção de um extrato de morango com maior concentração de compostos fenólicos e capacidade antioxidante, quando comparado às potências de 400 e 600 Watts.

Ademais, a extração juntamente da reextração do coproduto com SV1 e SV2 por MHG apresentou um efeito positivo na extração dos compostos antociânicos do coproduto do morango, sendo que extrato obtido por MHG apresentou elevadas concentrações de antocianinas quando contrastado à fruta *in natura*, extraíndo 93% das antocianinas presentes no morango. O uso de diferentes solventes não diferiu na concentração de antocianinas extraídas. Além disso, o MHG pode ser uma opção de extração exaustiva sustentável para o morango, fato esse, confirmado ao avaliar o impacto ambiental proporcionado pelas extrações do morango, pois foi possível observar que as extrações por MHG e extração em frações por MHG apresentaram um baixo impacto ambiental. Tal fato se deve a não utilização de solventes e ao uso de solventes verdes, bem como ao reaproveitamento do seu coproduto, enquadrando-se dentro das técnicas de química verde.

Quanto à análise econômica, observamos que o processo por MHG é promissor frente ao processo convencional para obtenção de antocianinas do morango, sendo o processo convencional em escala laboratorial 30 vezes mais caro que o MHG quando considerada apenas a primeira fração. Ademais observamos que as frações hidratadas com água apresentaram o COM menor em relação às frações hidratadas com água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.

Com isso, o uso do MHG proporciona uma extração de forma sustentável e econômica, sendo eficiente na extração dos compostos fenólicos com propriedades antioxidantes do morango, assim como na obtenção de frações com elevado teor de compostos antociânicos, extraíndo seus compostos exaustivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa a primeira autora. Agradecemos também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida a segunda autora. Agradecemos aos editais Capes 24/2012 e 11/2009- Pró-equipamentos institucionais e Secretaria do Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia (RS), convênio DCIT

41/2017, pelo apoio e disponibilidade dos equipamentos. Assim como, a empresa Pomar Blueberry pela doação das frutas utilizadas nessa pesquisa.

Conflitos de interesse

Os autores declaram que não ha conflito de interesse.

Referências

- Aaby, K., Mazur, S., Nes, A., & Skrede, G. (2012). Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening. *Food Chemistry*, *132*(1), 86–97.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.037>
- Alexandre, A. M. R. C., Matias, A., Duarte, C. M. M., & Bronze, M. R. (2018). High-pressure CO₂ assisted extraction as a tool to increase phenolic content of strawberry-tree (*Arbutus unedo*) extracts. *Journal of CO₂ Utilization*, *27*(April), 73–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.002>
- Alexandre, E. M. C., Castro, L. M. G., Moreira, S. A., Pintado, M., & Saraiva, J. A. (2017). Comparison of Emerging Technologies to Extract High-Added Value Compounds from Fruit Residues: Pressure- and Electro-Based Technologies. *Food Engineering Reviews*, 190–212. <https://doi.org/10.1007/s12393-016-9154-2>
- Barcia, M. T., Pertuzatti, P. B., Rodrigues, D., Gómez-Alonso, S., Hermosín-Gutiérrez, I., & Godoy, H. T. (2014). Occurrence of low molecular weight phenolics in *Vitis vinifera* red grape cultivars and their winemaking by-products from São Paulo (Brazil). *Food Research International*, *62*, 500–513. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.051>
- Bi, W., Tian, M., & Row, K. H. (2013). Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization. *Journal of Chromatography A*, *1285*, 22–30.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.041>
- Bochi, V. C., Barcia, M. T., Rodrigues, D., Speroni, C. S., Giusti, M. M., & Godoy, H. T. (2014). Polyphenol extraction optimisation from Ceylon gooseberry (*Dovyalis hebecarpa*) pulp. *Food Chemistry*, *164*(2014), 347–354.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.031>
- Cendres, A., Hoerlé, M., Chemat, F., & Renard, C. M. G. C. (2014). Different compounds are extracted with different time courses from fruits during microwave hydrodiffusion: Examples and possible causes. *Food Chemistry*, *154*(May 2015), 179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.004>
- DiNardo, A., Subramanian, J., & Singh, A. (2020). Intensification of phenolic extraction from yellow European plums by use of conventional, microwave-, and ultrasound-assisted

- extraction. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(3), 523–536.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1567547>
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, 15(12), 8813–8826. <https://doi.org/10.3390/molecules15128813>
- Ghaffari, S., & Roshanravan, N. (2020). The role of nutraceuticals in prevention and treatment of hypertension: An updated review of the literature. *Food Research International*, 128(May 2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108749>
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV - Visible Spectroscopy Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (August 2001), 0–13. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>
- Gowd, V., Bao, T., & Chen, W. (2018). Antioxidant potential and phenolic profile of blackberry anthocyanin extract followed by human gut microbiota fermentation. *Food Research International*, (866), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.11.001>
- Green, D.; R. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, eighth ed., *McGraw-Hill Education*, New York, 2007.
- Grzelak-Błaszczak, K., Karlińska, E., Grzęda, K., Rój, E., & Kołodziejczyk, K. (2017). Defatted strawberry seeds as a source of phenolics, dietary fiber and minerals. *LWT - Food Science and Technology*, 84, 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.05.014>
- Guimarães, J. T., Balthazar, C. F., Silva, R., Rocha, R. S., Graça, J. S., Esmerino, E. A., ... Cruz, A. G. (2020). Impact of probiotics and prebiotics on food texture. *Current Opinion in Food Science*, 33, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.12.002>
- Lutz, A. (2008). *Métodos Físicos-Químicos Para Análise de Alimentos*, 589–625. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Li, Y., Fabiano-Tixier, A. S., Vian, M. A., & Chemat, F. (2013). Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 47, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.02.007>
- Lorenzo, J. M., Pateiro, M., Domínguez, R., Barba, F. J., Putnik, P., Kovačević, D. B., ... Franco, D. (2018). Berries extracts as natural antioxidants in meat products: A review. *Food Research International*, 106(September 2017), 1095–1104. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.005>
- Luis Eduardo Corrêa Antunes, & Carlos Reisser Júnior, J. E. S. (2016). *Morangueiro*. (EMBRAPA, Ed.), *Manual de fisiologia vegetal: Fisiologia de Cultivos*. Brasília.
- Maria de Carvalho Tavares, I., Bonatto Machado de Castilhos, M., Aparecida Mauro, M., Mota Ramos, A., Teodoro de Souza, R., Gómez-Alonso, S., ... Silva Lago-Vanzela, E. (2019). BRS Violeta (BRS Rúbea × IAC 1398-21) grape juice powder produced by foam

- mat drying. Part I: Effect of drying temperature on phenolic compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 298(June), 124971.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124971>
- Martinsen, B. K., Aaby, K., & Skrede, G. (2020). Effect of temperature on stability of anthocyanins, ascorbic acid and color in strawberry and raspberry jams. *Food Chemistry*, 316(December 2019), 126297.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126297>
- Nile, S. H., & Park, S. W. (2014). Edible berries: Bioactive components and their effect on human health. *Nutrition*, 30(2), 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2013.04.007>
- Nogueira, G. F., Soares, C. T., Cavasini, R., Fakhouri, F. M., & de Oliveira, R. A. (2019). Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. *Food Chemistry*, 275(April 2018), 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.054>
- Nowicka, A., Kucharska, A. Z., Sokół-Łętowska, A., & Fecka, I. (2019). Comparison of polyphenol content and antioxidant capacity of strawberry fruit from 90 cultivars of *Fragaria × ananassa* Duch. *Food Chemistry*, 270(October 2017), 32–46.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.015>
- Ou, B., Hampsch-Woodill, M., & Prior, R. L. (2001). Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4619–4626.
<https://doi.org/10.1021/jf010586o>
- Périno, S., Pierson, J. T., Ruiz, K., Cravotto, G., & Chemat, F. (2016). Laboratory to pilot scale: Microwave extraction for polyphenols lettuce. *Food Chemistry*, 204(February), 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.088>
- Peters, M.S.; K.D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Fourth ed., *McGraw-Hill*, Auckland, 1991.
- Plotka-Wasyłka, J. (2018). A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index. *Talanta*, 181(January), 204–209.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>
- Ravi, H. K., Breil, C., Vian, M. A., Chemat, F., & Venskutonis, P. R. (2018). Biorefining of Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) Pomace Using Microwave Hydrodiffusion and Gravity, Ultrasound-Assisted, and Bead-Milling Extraction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(3), 4185–4193. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04592>
- Santos, D. T.; Veggi, P. C.; Meireles, M. Angela A. Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jabuticaba skins. *Journal of Food Engineering*, v. 108, p. 444-452, 2012

- Singh, S. P., Jairaj, K. S., & Srikant, K. (2012). Universal drying rate constant of seedless grapes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(8), 6295–6302. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.011>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, *299*, 152–178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Smith, R. *Chemical Process Design and Integration*, Wiley, Chichester, 2005.
- Turk, M., Perino, S., Cendres, A., Petitcolas, E., Soubrat, T., & Chemat, F. (2017). Alternative process for strawberry juice processing: Microwave hydrodiffusion and gravity. *LWT - Food Science and Technology*, *84*, 626–633. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.030>
- Turton, R.; R.C. Bailie, W.B. Whiting, J.A. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, *Prentice Hall*, Upper Saddle River, 2012.
- Tylewicz, U., Mannozi, C., Romani, S., Castagnini, J. M., Samborska, K., Rocculi, P., & Dalla Rosa, M. (2019). Chemical and physicochemical properties of semi-dried organic strawberries enriched with bilberry juice-based solution. *Lwt*, *114*(July), 108377. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108377>
- Vian, M. A., Fernandez, X., Visinoni, F., & Chemat, F. (2008). Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, *1190*(1–2), 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.086>
- Vieira, G.; Cavalcanti, R. N.; Meireles, M. A. A.; Hubinger, M. D. Chemical and economic evaluation of natural antioxidant extracts obtained by ultrasound-assisted and agitated bed extraction from jussara pulp (*Euterpe edulis*). *Journal of Food Engineering*, v. *119*, p. 196-204, 2013.
- Zabot, G. L.; Moraes, M. N.; Meireles, M. A. A. Process integration for producing tocotrienols-rich oil and bixin-rich extract from annatto seeds: A techno-economic approach. *Food and Bioproducts Processing*, v. *109*, p. 122-138, 2018

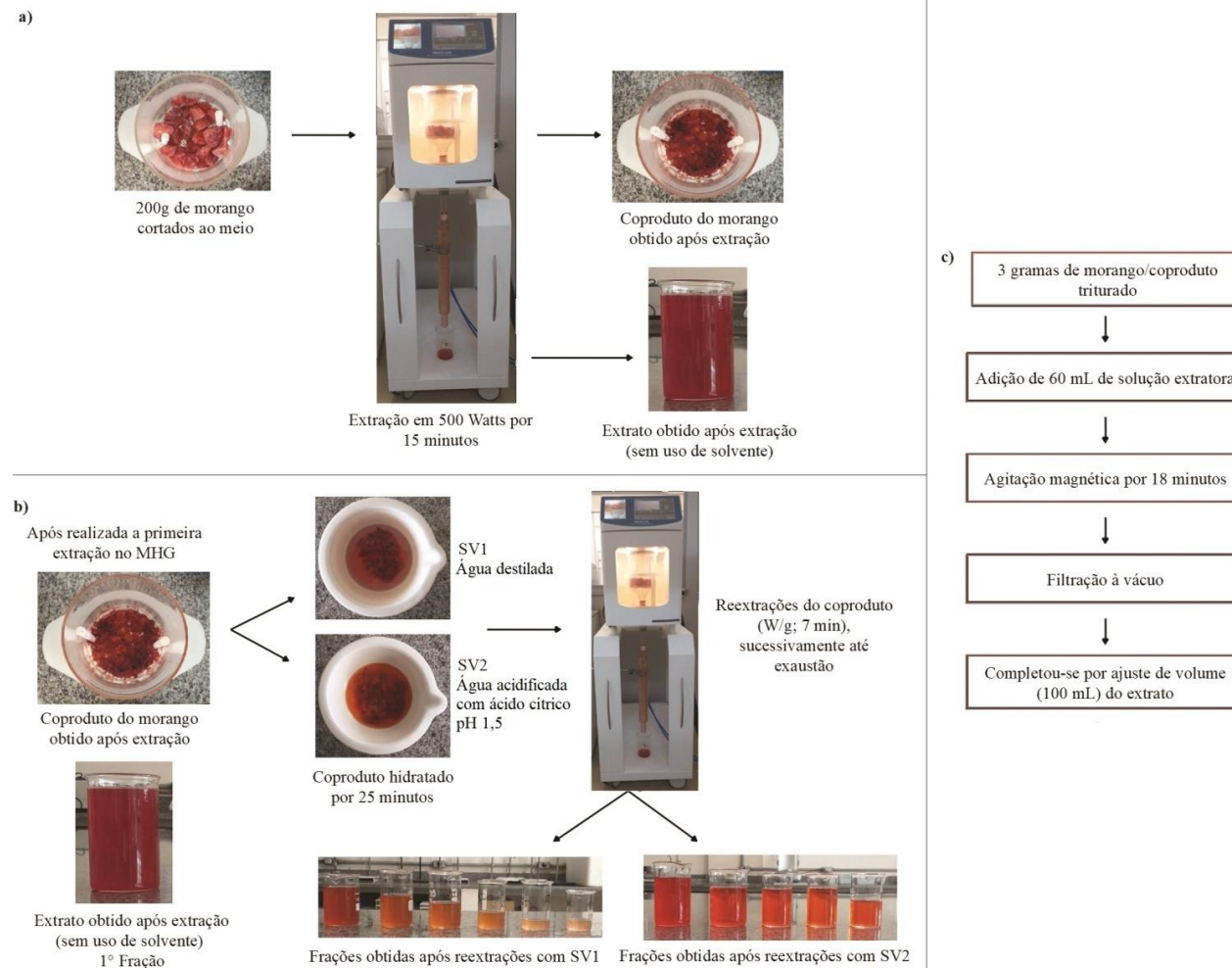


Figura 1. Esquema dos processos de extração das antocianinas do morango. a) Extração por MHG sem solvente. b) Extração em frações por MHG com diferentes solventes verdes (SV1 e SV2). c) Extração com solvente orgânico.

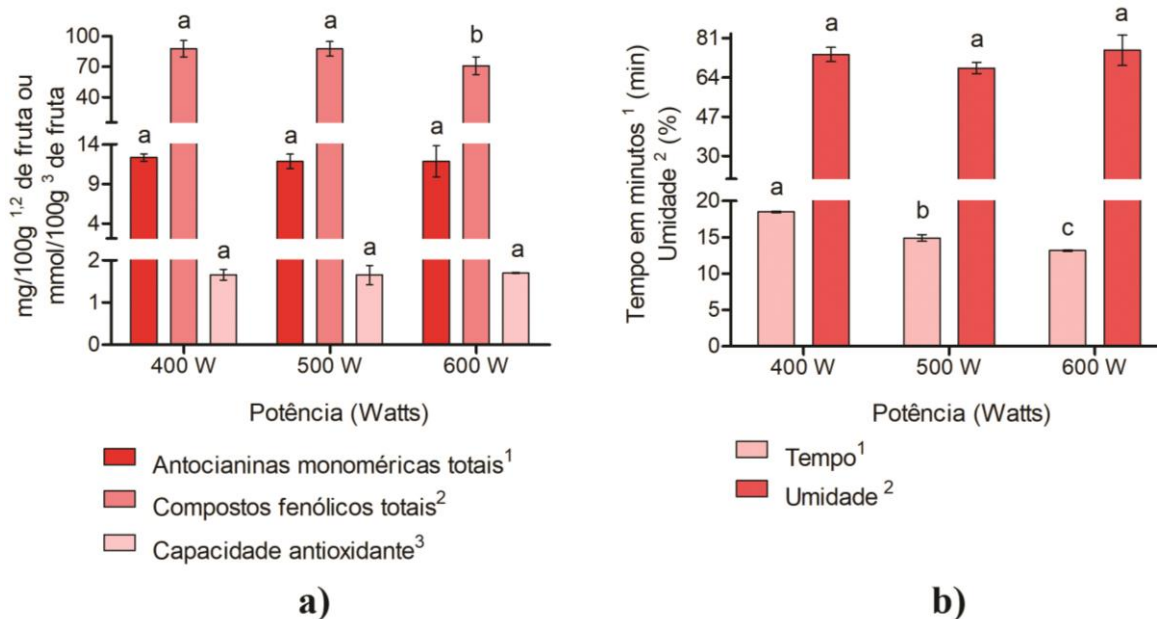


Figura 2. a) Antocianinas monoméricas totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de morango em diferentes potências por MHG. b) Tempo de extração dos extratos de morango e teor de umidade do coproduto em diferentes potências por MHG.

Valor médio \pm desvio padrão ($n = 3$). As médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$). Coeficiente de variação $<16\%$.

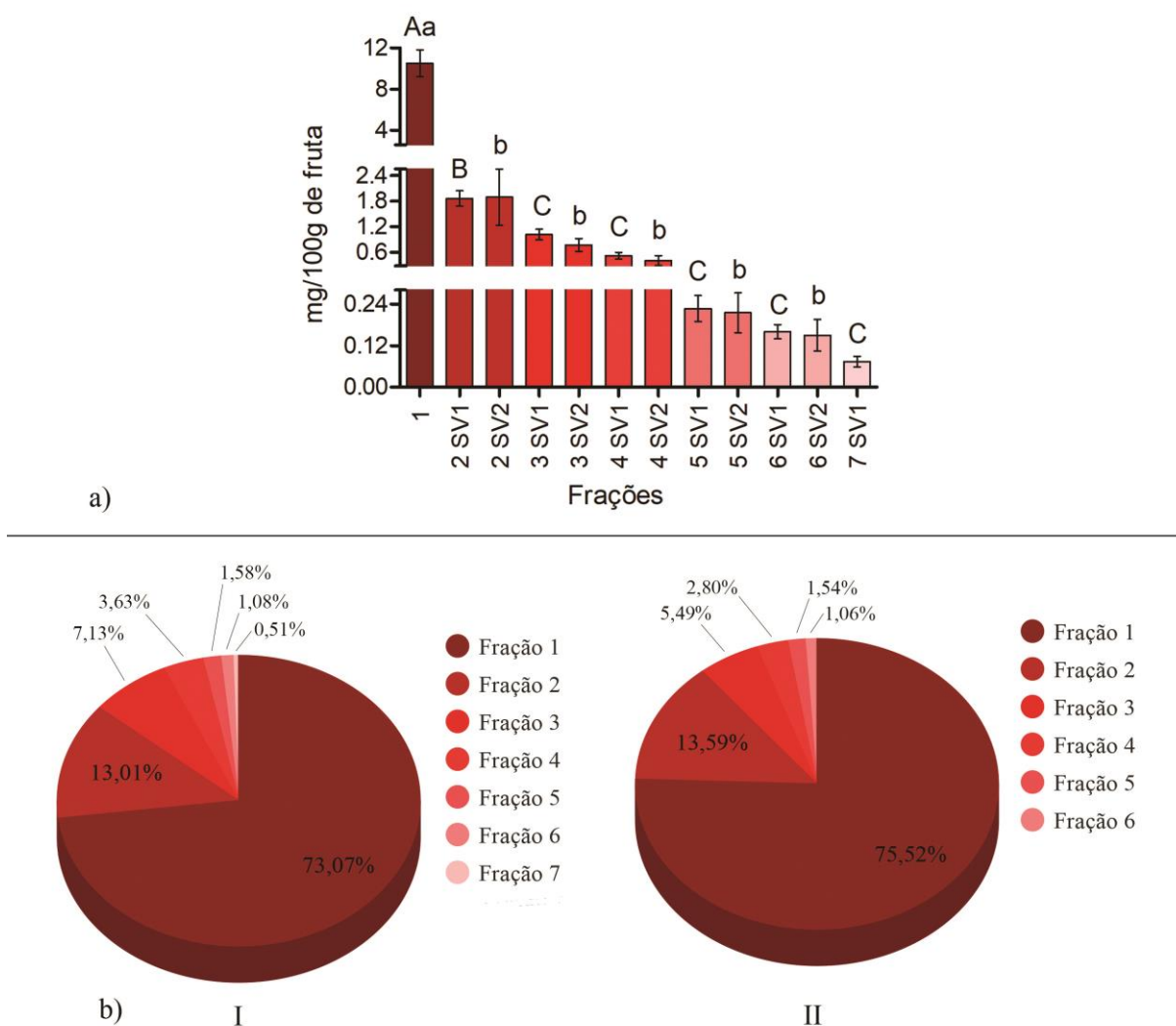


Figura 3. a) Concentração de antocianinas (mg de pelargonidina 3-glicosídeo/100g de fruta) para extração e reextrações no MHG utilizando os solventes água destilada (SV1) e água acidificada com ácido cítrico pH 1,5 (SV2). b) I – Porcentagem de extração das antocianinas para extração e reextrações no MHG utilizando solvente água destilada. II – Porcentagem de extração das antocianinas para extração e reextração no MHG utilizando solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.

Valor médio \pm desvio padrão ($n = 6$ para Figura 3a e $n=3$ para Figura 3b) para fração 1 e ($n = 3$) para as frações (2, 3, 4, 5, 6 e 7). As médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls ($p \leq 0,05$) para SV1. As médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls ($p \leq 0,05$) para SV2.

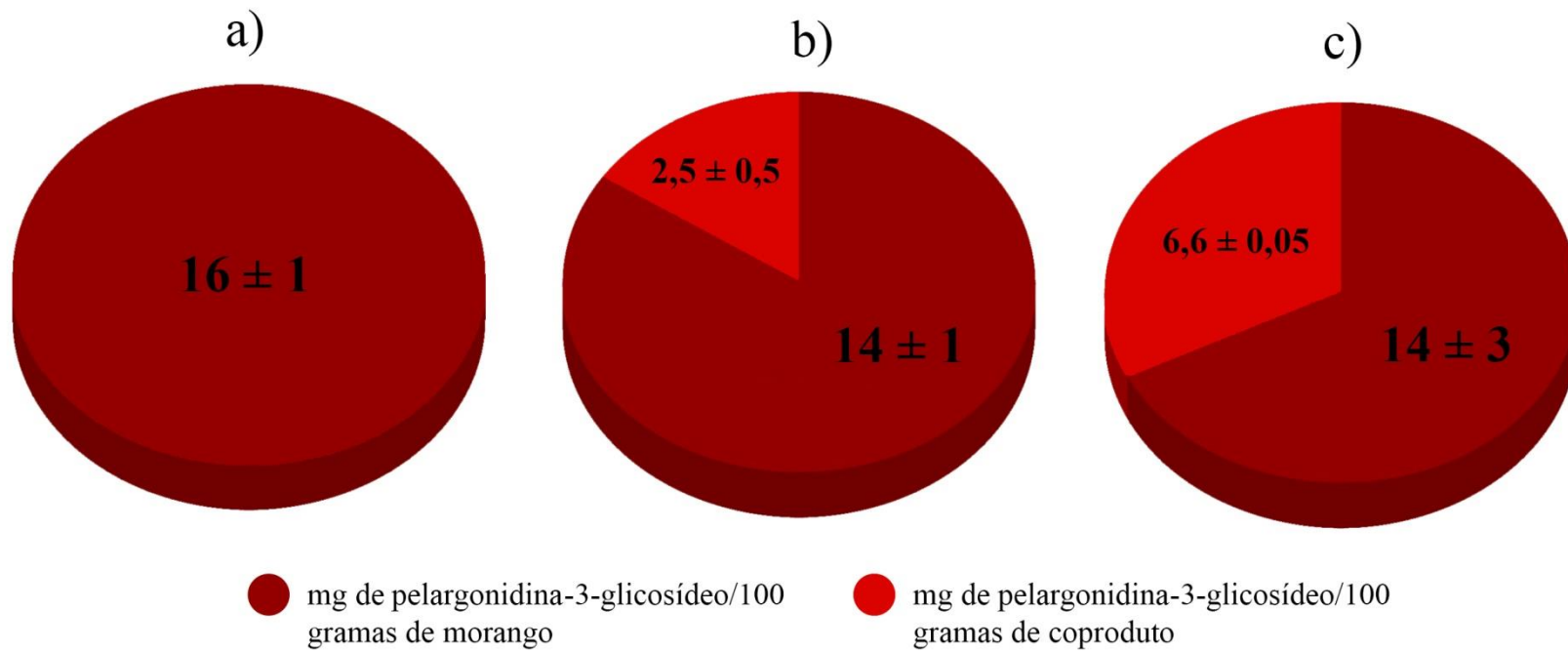


Figura 4. Concentração de antocianinas extraídas do morango e do coproduto. a) Extração por solvente orgânico. b) Extração por MHG com SV1. C) Extração por MHG com SV2.

Valor médio \pm desvio padrão (n = 3) pelo teste Newman Keuls ($p \leq 0,05$). a) cv 9,19%. b) cv 6,49-18,36%. c) cv 0,83-19,15%.

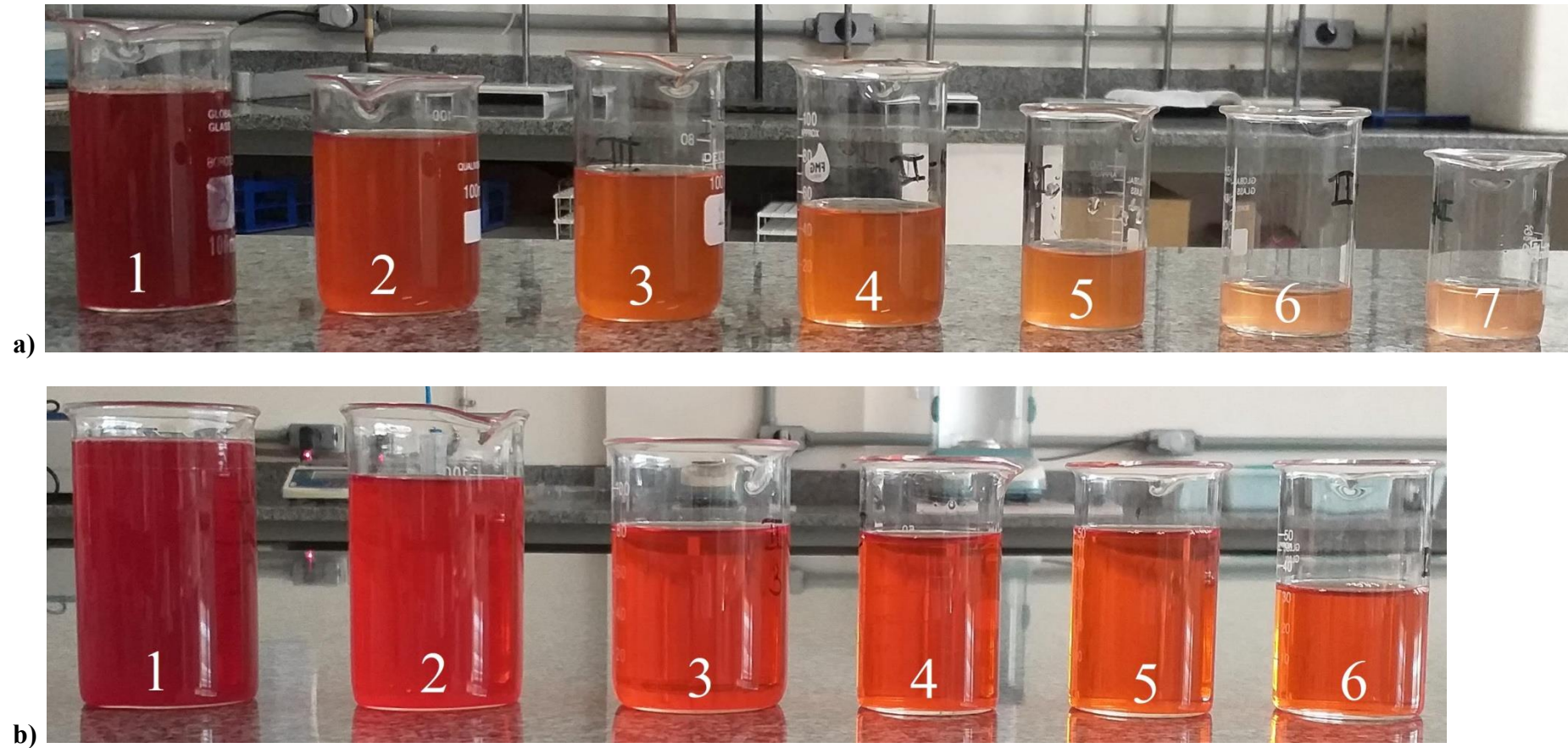


Figura 5. Coleta das frações obtidas por MHG. a) Fração 1 fruta in natura (sem uso de solvente) e frações (2, 3, 4, 5, 6, 7) extraídas utilizando o SV1. b) Fração 1 fruta in natura (sem uso de solvente) e frações (2, 3, 4, 5, 6) extraídas utilizando o SV2.

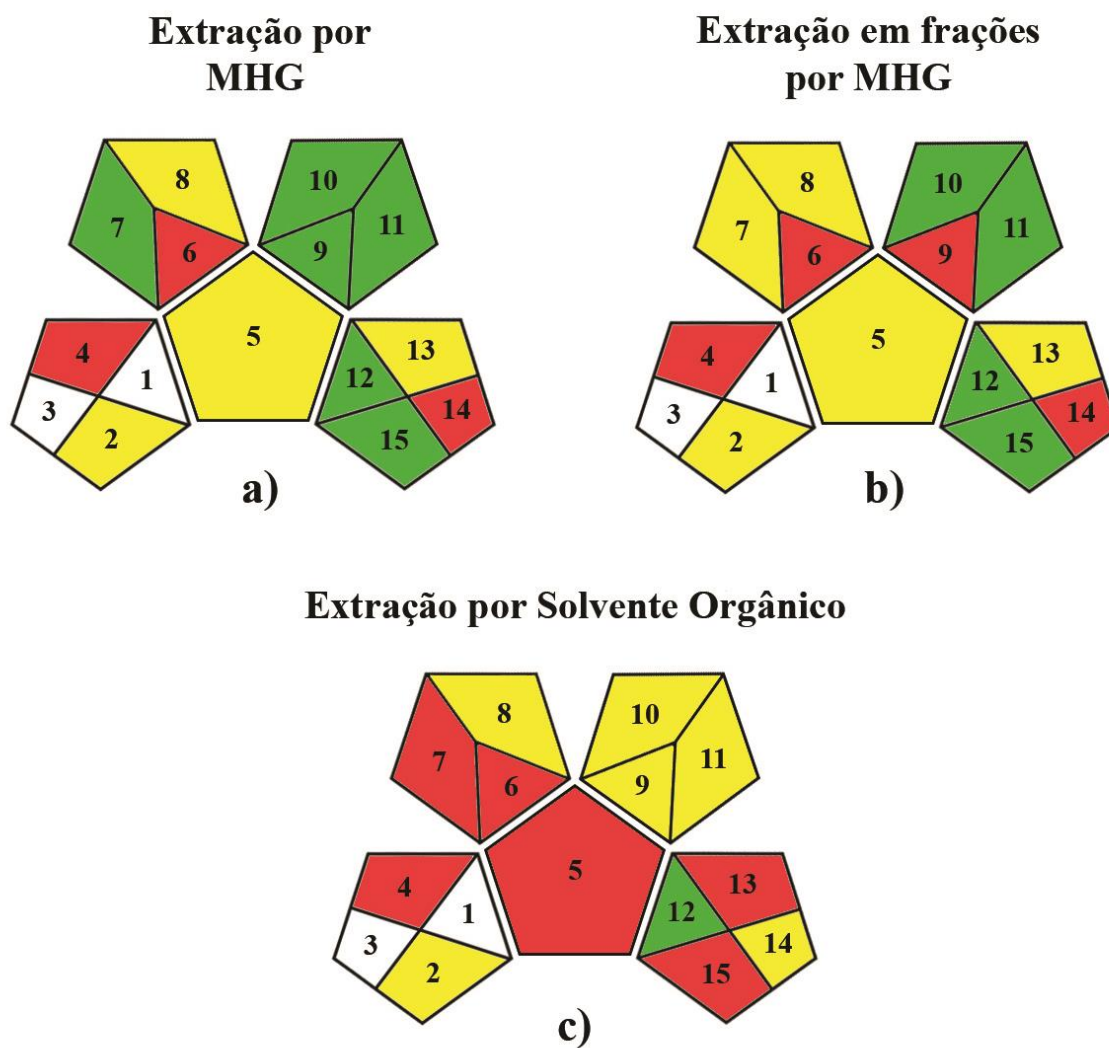


Figura 6. Avaliação dos métodos de extração pela ferramenta GAPI para os atributos de química verde. a) Extração por MHG; b) Extração em frações por MHG; c) Extração por solvente orgânico.

Tabela 1 - a) Resultados de custo de manufatura (COM) para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água.

Fração	Volume de extrato (mL extrato)*	Antocianinas acumuladas no extrato (mg)	Antocianinas no extrato (mg/mL)	COM (US\$/g antocianinas)**	COM (US\$/100 mL extrato)
1	116	20,71	0,179	71,79	1,29
2	98	3,72	0,038	154,76	0,59
3	80	2,04	0,026	278,86	0,71
4	56	1,03	0,018	546,74	1,01
5	36	0,45	0,013	1236,54	1,55
6	24	0,32	0,014	1807,33	2,38
7	16	0,15	0,010	3868,06	3,63

* Refere-se à média das três extrações; ** Não considera a purificação.

Para fins de cálculo, considerou-se a densidade da solução aquosa extraída igual a 1 kg/L.

b) Resultados de custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água.

Fração	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CUT (%)
1	33,49	53,58	4,33	8,60
2	2,01	69,42	5,61	22,96
3	1,72	70,37	5,69	22,22
4	1,41	70,35	5,68	22,56
5	0,99	70,69	5,71	22,61
6	0,64	70,94	5,73	22,69
7	0,43	71,02	5,74	22,81

Tabela 2 - a) Resultados de custo de manufatura (COM) para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.

Fração	Volume de extrato (mL extrato)*	Antocianinas acumuladas no extrato (mg)	Antocianinas no extrato (mg/mL)	COM (US\$/g antocianinas)**	COM (US\$/100 mL extrato)
1	116	21,40	0,184	69,77	1,29
2	100	3,79	0,038	509,4	1,93
3	90	1,55	0,017	1123,68	1,93
4	76	0,82	0,011	1979,7	2,14
5	60	0,43	0,007	3366,18	2,41
6	47	0,30	0,006	4165,67	2,68

* Refere-se à média das três extrações; ** Não considera a purificação.

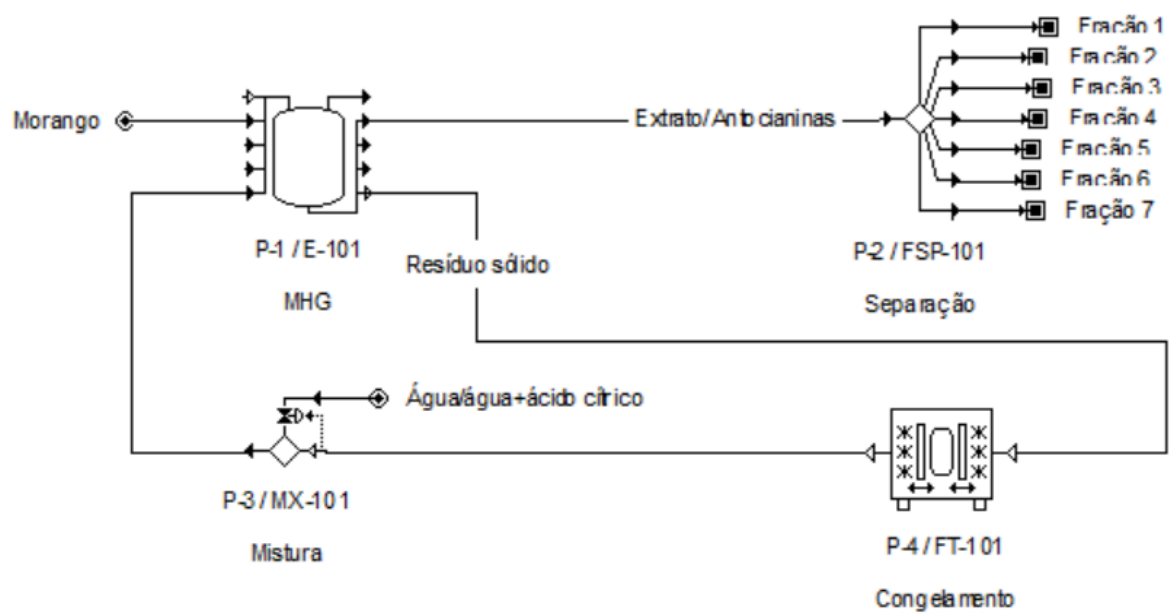
Para fins de cálculo, considerou-se a densidade da solução aquosa extraída igual a 1 kg/L.

b) Resultados de custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica MHG – reextração com solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5.

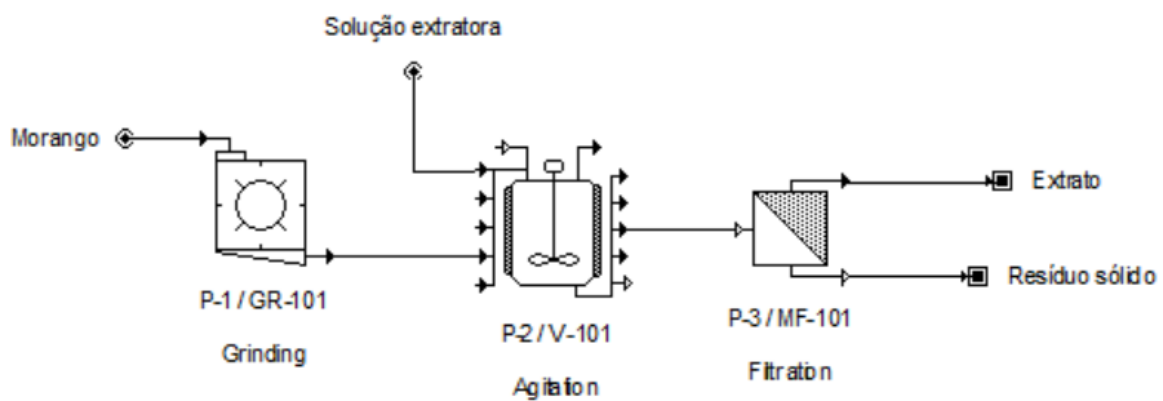
Fração	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CUT (%)
1	33,49	53,58	4,33	8,60
2	70,94	20,73	1,68	6,65
3	68,15	23,10	1,87	6,88
4	65,97	24,85	2,01	7,17
5	62,65	27,76	2,24	7,35
6	56,73	32,05	2,59	8,63

Tabela 3 - Resultados de COM e custos específicos para a obtenção de extratos contendo antocianinas a partir de morango usando a técnica convencional.

Extrato	COM (US\$/g antocianinas)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CUT (%)
Convencional	2146,20	4,43	90,52	1,20	3,85



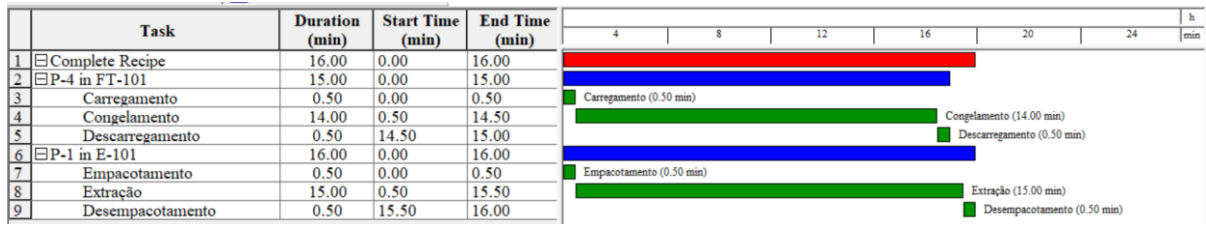
a)



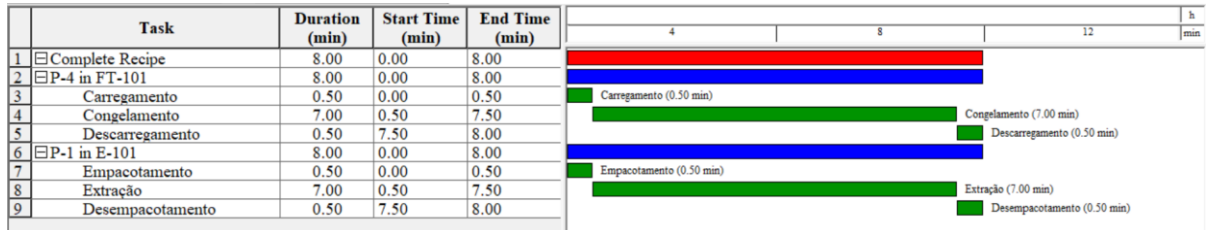
b)

Figura S 1. Flowsheet do processo de extração por MHG (a) e convencional (b).

a)



b)



c)

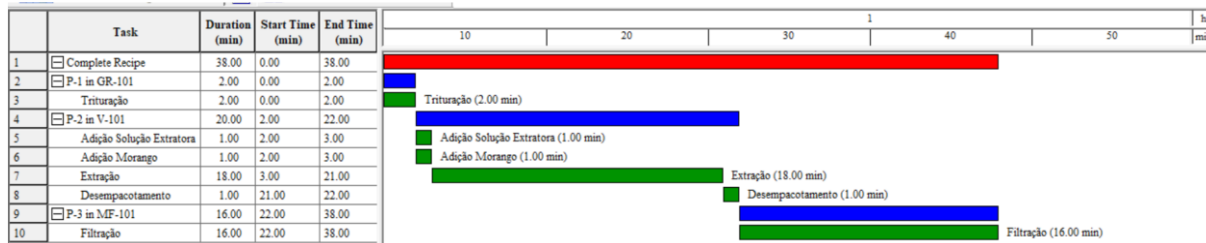


Figura S 2. a) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração por MHG para a 1ª fração. b) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração por MHG para as 2ª a 7ª frações. c) Gantt Chart (uma batelada) do processo de extração convencional.

Tabela S1 - Valores obtidos para o peso do coproduto do morango após adição de água destilada para escolha do tempo de hidratação.

Tempo (min)	Peso antes da hidratação (g)	Peso após hidratação (g)
5	1,261 ± 0,001	1,67 ± 0,07 ^d
10	1,263 ± 0,003	1,82 ± 0,06 ^{cd}
15	1,263 ± 0,002	2,1 ± 0,2 ^{ab}
20	1,2620 ± 0,0007	1,93 ± 0,01 ^{bcd}
25	1,2615 ± 0,0004	2,31 ± 0,2 ^a
30	1,264 ± 0,004	2 ± 0,2 ^{bc}

*O volume adicionado de água destilada para hidratação do coproduto foi fixado em 6,4 mL. Este volume foi escolhido com base no volume em mililitros (mL) extraídos de líquido a partir de 200 gramas de fruta processado no MHG.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3). As médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$). Coeficiente de variação <9%.

Tabela S2 - Otimização dos parâmetros de transições MRM utilizados para a antocianidina pelargonidina.

Transições (m/z)	Tensão pré-polarização (Q1) (V) ¹	Tensão pré-polarização (Q3) (V) ¹	Energia de colisão (V) ¹
432,90-271,15	-11	-23	-22
579,00-271,15	-11	-23	-22

¹V = voltagem.

Tabela S3 - a) Custo base e constante de aumento de escala (M) para equipamentos/materiais que compõem a unidade experimental de MHG.

Item	M	Custo unitário (US\$)	Quantidade (un.)	Custo total (US\$)
Equipamento/material – MHG				
Sistema MHG	0,59	4768,18	1	4768,18
Balança	0,60	329,55	1	329,55
Béquer	0,40	1,62	1	1,62
Proveta	0,40	2,23	1	2,23
Freezer	0,60	1000,00	1	1000,00
Espátula	0,40	1,62	1	1,62
pHmetro	0,60	71,52	1	71,52
<i>Total MHG (US\$)</i>				6174,72

M é uma constante que depende dos tipos de equipamentos (Green e Perry, 2007; Peters e Timmerhaus, 1991; Smith 2005; Turton et al., 2012).

b) Custo base para equipamentos/materiais que compõem a unidade experimental convencional.

Item	Custo unitário (US\$)	Quantidade (un.)	Custo total (US\$)
Equipamento/material			
Agitador magnético	84,44	1	84,44
Bomba a vácuo	202,56	1	202,56
Alonga de borracha	1,42	1	1,42
Peixinho magnético	4,15	1	4,15
Funil de buchner	9,51	1	9,51
Mixer	11,69	1	11,69
Balança	329,55	1	329,55
Papel filtro	0,01	100	1,00
Béquer (100 mL)	1,23	1	1,23
Espátula	1,63	1	1,63

Kitassato	5,88	1	5,88
<hr/>			
<i>Total Convencional (US\$)</i>			653,06
<hr/>			

Observação: para fins de cálculo, considerou-se a conversão monetária US\$ 1.00 = R\$ 4,00.

Tabela S4 - a) Informações para a obtenção das frações de extrato de morango por MHG utilizando os solventes verdes.

Frações	Extrações					
	1	2	3	1	2	3
1	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 121 mL	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 116 mL	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 110 mL	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 107 mL	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 117 mL	200 g de fruta – 500 W por 15 minutos – rendeu 124 mL
	Reextrações SV1			Reextrações SV2		
2	33,5 g de fruta – 379 W por 7 minutos – rendeu 101 mL	37,9 g de fruta – 375 W por 7 minutos – rendeu 97 mL	40,0 g de fruta – 369 W por 7 minutos – rendeu 95 mL	41,6 g de fruta – 383 W por 7 minutos – rendeu 96 mL	38,2 g de fruta – 398 W por 7 minutos – rendeu 98 mL	33,2 g de fruta – 394 W por 7 minutos – rendeu 106 mL
3	28,9 g de fruta – 323 W por 7 minutos – rendeu 79 mL	32,6 g de fruta – 321 W por 7 minutos – rendeu 87 mL	30,4 g de fruta – 310 W por 7 minutos – rendeu 75 mL	27,3 g de fruta – 315 W por 7 minutos – rendeu 85 mL	29,6 g de fruta – 327 W por 7 minutos – rendeu 88 mL	30,1 g de fruta – 351 W por 7 minutos – rendeu 98 mL
4	27,1 g de fruta – 263 W por 7 minutos – rendeu 59 mL	28,9 g de fruta – 286 W por 7 minutos – rendeu 64 mL	28,0 g de fruta – 254 W por 7 minutos – rendeu 45 mL	17,9 g de fruta – 264 W por 7 minutos – rendeu 75 mL	20,6 g de fruta – 279 W por 7 minutos – rendeu 72 mL	16,2 g de fruta – 292 W por 7 minutos – rendeu 80 mL
5	27,8 g de fruta – 214 W por 7 minutos – rendeu 35 mL	30,5 g de fruta – 233 W por 7 minutos – rendeu 47 mL	26,8 g de fruta – 177 W por 7 minutos – rendeu 26 mL	12,1 g de fruta – 220 W por 7 minutos – rendeu 60 mL	17,2 g de fruta – 225 W por 7 minutos – rendeu 54 mL	13,9 g de fruta – 237 W por 7 minutos – rendeu 66 mL

6	29,3 g de fruta – 157 W por 7 minutos – rendeu 21 mL	28,8 g de fruta – 188 W por 7 minutos – rendeu 34 mL	28,6 g de fruta – 145 W por 7 minutos – rendeu 17 mL	11,5 g de fruta – 182 W por 7 minutos – rendeu 50 mL	17,7 g de fruta – 179 W por 7 minutos – rendeu 39 mL	12,5 g de fruta – 198 W por 7 minutos – rendeu 51 mL
7	27,8 g de fruta – 118 W por 7 minutos – rendeu 13 mL	27,2 g de fruta – 148 W por 7 minutos – rendeu 25 mL	23,6 g de fruta – 97,5 W por 7 minutos – rendeu 10 mL			

b) Informações do extrato de morango obtido com solventes orgânicos.

Extrações			
	1	2	3
Convencional	3,0774 g de fruta – 100 mL de solvente	3,0748 g de fruta – 100 mL de solvente	3,0746 g de fruta – 100 mL de solvente

Tabela S5 - Dados detalhados para antocianinas por HPLC para o processo MHG e convencional.

Frações	Dados extração e reextrações com SV1		Dados extração e reextrações com SV2		Dados extração solvente orgânico	
	mg/mL	mg/mL de extrato	mg/mL	mg/mL de extrato	mg/mL	mg/mL de extrato
1	0,179	20,71	0,184	21,40	0,005	0,5
2	0,038	3,72	0,038	3,79		
3	0,026	2,04	0,017	1,55		
4	0,018	1,03	0,011	0,82		
5	0,013	0,45	0,007	0,43		
6	0,014	0,32	0,006	0,30		
7	0,010	0,15				

Tabela S6 - Dados econômicos e experimentais de entrada no simulador para as extrações de antocianinas de morango por MHG em escala laboratorial.

Parâmetro econômico	Escala laboratorial	Unidade
<i>Investimento fixo (FCI)</i>		
Planta MHG	6174,72	US\$
Planta Convencional	653,06	US\$
Depreciação anual	10	%
Taxa de manutenção	6	%
Tempo de vida do projeto	25	Anos
Tempo anual de trabalho	2640	h/ano
Tempo diário de trabalho	8	h/dia
<i>Custo das matérias-primas (CRM)</i>		
Morango	2,50	US\$/kg
Ácido cítrico	11,80	US\$/kg
Ácido fórmico	4,30	US\$/L
Acetona	2,80	US\$/L
Água destilada	100,00	US\$/m ³
<i>Custo de mão-de-obra operacional (COL)</i>		
Salário (benefícios e administração)	3,00	US\$/h.operador
Número de operadores por turno	1	Operadores/turno
Turnos diários	1	Turnos
Salário total por dia	24,00	US\$/dia
<i>Custo de utilidades (CUT)</i>		
Água (para limpeza)	1,00	US\$/m ³
Eletricidade	0,30	US\$/kW.h
<i>Parâmetros de processo (experimentais)</i>		
Conforme Tabela S4	-	-

Tabela S7 - Parâmetros de cor das frações extraídas do morango por MHG sem solventes e com solventes verdes.

Frações	Frações do MHG sem solvente e com SV1			Frações do MHG sem solvente e com SV2		
	L* ¹	a* ¹	b* ¹	L* ²	a* ²	b* ²
1	44,6±0,4 ^c	16,6±0,4 ^a	9,2±0,3 ^a	43±2 ^d	14±2 ^a	7±2 ^{ab}
2	52,8±0,9 ^d	8±1 ^b	2,9±0,7 ^b	46,8±0,8 ^c	14±3 ^a	10±3 ^a
3	54,6±0,3 ^c	4,9±0,3 ^c	0,8±0,1 ^c	50,1±0,8 ^b	12,1±0,9 ^{ab}	6,9±0,9 ^{ab}
4	54,8±0,5 ^c	4,4±0,6 ^c	0,8±0,2 ^c	54±2 ^a	11±2 ^{ab}	7±2 ^{ab}
5	56,3±0,8 ^b	2,2±0,6 ^d	-0,6±0,1 ^d	54±1 ^a	9±2 ^{ab}	5±2 ^b
6	59,1±0,4 ^a	1,3±0,5 ^d	-1,7±0,7 ^e	52±2 ^{ab}	7±2 ^b	3±1 ^b
7	59,2±0,1 ^a	1,2±0,3 ^d	-1,92±0,05 ^e			

L*= luminosidade; a*=valores positivos indicam tendência ao vermelho e negativo verde; b*=valores positivos indicam tendência ao amarelo e negativo ao azul. ¹L* cv 0,12-1,77; ¹a* cv 2,46-41,38; ¹b* cv 2,60-38,42; ²L* cv 1,62-3,92; ²a* cv 7,35-31,05; ²b* cv 13,13-33,51.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3). As médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls (p ≤ 0,05).

Tabela S8 - Concentração de antocianinas obtidas do morango e coproduto por MHG, e concentração de antocianinas obtidos por solvente orgânico.

Antocianinas	Extração solvente orgânico		Extrações por MHG	
	Solvente Orgânico ¹	Fração 1 + frações obtidas com SV1 ²	Fração 1 + frações obtidas com SV2 ³	
mg de perlagonidina-3-glicosídeo/100 gramas de morango	16 ± 1 ^a	14 ± 1 ^a	14 ± 3 ^a	
mg de perlagonidina-3-glicosídeo/100 gramas de coproduto	-	2,5 ± 0,5 ^b	6,60 ± 0,05 ^a	
TOTAL	16 ± 1 ^a	17 ± 1 ^a	21 ± 3 ^a	

¹cv 9,19%. ²cv 6,49-18,36%. ³cv 0,83-19,15%.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3). As médias seguidas de mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls ($p \leq 0,05$).

Tabela S9 - Respostas obtidas para análise dos atributos de conceito verde do tratamento GAPI, para os métodos de extração do morango.

		Extração por MHG	Extração em frações por MHG	Extração por solvente orgânico
Pictograma (1)	(1) Coleta	-	-	-
	(2) Preservação	Freezer	Freezer	Freezer
	(3) Transporte	-	-	-
	(4) Armazenamento	Freezer	Freezer	Freezer
Pictograma (2)	(6) Escala de extração	Macro-extração	Macro-extração	Macro-extração
	(7) Solventes e reagentes usados	Sem solvente	Solventes verdes	Solventes orgânicos
	(8) Tratamentos adicionais	Centrifugação	Centrifugação	Filtração
Pictograma (3)	(9) Quantidade	< 10 mL (< 10 g)	> 100 mL (> 100 g)	10 – 100 mL (10 - 100 g)
	(10) Perigo à saúde	Levemente tóxico, irritação leve; escore de risco à saúde da NFPA = 0 ou 1.	Levemente tóxico, irritação leve; escore de risco à saúde da NFPA = 0 ou 1.	Moderadamente tóxico, podendo gerar incapacitação temporária; NFPA = 2 ou 3.

	(11) Risco de segurança	Maior pontuação de inflamabilidade ou instabilidade da NFPA de 0 ou 1. Sem riscos especiais	Maior pontuação de inflamabilidade ou instabilidade da NFPA de 0 ou 1. Sem riscos especiais	Maior pontuação de inflamabilidade ou instabilidade da NFPA de 2 ou 3. Risco especial pode ser usado
	(12) Energia	0,05 kWh	0,08 kWh	0,051 kWh
Pictograma (4)	(13) Risco ocupacional	-	-	Emissão de vapores para atmosfera
	(14) Resíduo	> 10 mL (< 10 g)	> 10 mL (< 10 g)	1 - 10 mL (1 - 10 g)
	(15) Tratamento com resíduo	Reciclável	Reciclável	Sem tratamento
Pictograma (5)	(5) Tipo de método: direto ou indireto	Simples tratamento (corte da fruta ao meio)	Simples tratamento (hidratação das amostras)	Requer extração

5 DISCUSSÃO GERAL

Ao analisarmos o método de MHG, observamos que este é um processo rápido e sustentável, podendo atuar de forma simultânea na obtenção de dois produtos (produto pré-seco e extrato de fruta). Além disso, o MHG reaproveita por completo a fruta em análise e não gera resíduos ao meio ambiente.

Quando avaliado o efeito da pré-desidratação de uvas por diferentes métodos de secagem (MHG, liofilizador e estufa), observamos que o método por MHG proporcionou a redução de 50% do teor de umidade da uva em apenas 10 minutos, proporcionando uma secagem 262 vezes mais rápida que o método por estufa, o qual reduziu o teor de umidade em 50% mas com um tempo de processo de 17 horas, já por liofilização, o tempo para desidratação das uvas foi de aproximadamente 5 dias, gerando um alto custo em produção.

Devido à remoção de água, os constituintes não voláteis da fruta passam a ficar concentrados na fruta, e com isso, pôde-se perceber que as uvas pré-desidratadas por MHG apresentaram elevados teores de antocianinas (121 ± 11 mg de malvidina-3-glicosídeo/100 gramas de fruta em base seca), compostos fenólicos (869 ± 110 mg de ácido gálico/100 gramas de fruta em base seca) e capacidade antioxidante (46 ± 2 mmol de trolox/100 gramas de fruta em base seca), quando comparados às uvas pré-desidratadas por estufa. Isso demonstra que o método por estufa proporciona uma degradação maior desses compostos, uma vez que a fruta fica exposta a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período maior de tempo (17 horas). Por liofilização, apesar do método promover maior conservação dos compostos fenólicos, ele é um processo caro, visto que, ele durou 149 horas.

Em relação ao extrato, decorrente do processo de pré-secagem por MHG, a obtenção do extrato também apresentou vantagens quando comparado ao método de extração por solvente orgânico. Dentre essas vantagens destaca-se a redução de 20 minutos na extração por MHG, assim como a obtenção de um extrato de uva com maior concentração de compostos fenólicos (1313 ± 85 mg de ácido gálico/L de extrato), antocianinas (190 ± 13 mg de malvidina-3-glicosídeo/L de extrato) e capacidade antioxidante ($26,5 \pm 0,5$ mmol de trolox/L de extrato). Ademais, o fato de não utilizar solventes orgânicos no método de extração por MHG, torna-a uma técnica sustentável, podendo os produtos obtidos por ela serem aproveitados para aplicação em alimentos.

Quanto à análise econômica, o MHG também se destacou economicamente, sendo a técnica mais indicada para elaboração de extrato de uva e uva pré-seca, de forma intensificada e rápida. Isso sucedeu-se pelo fato dos produtos serem obtidos de forma simultânea,

proporcionando assim um baixo custo de produção. Além do mais, o retorno econômico para elaboração desses produtos é relativamente baixo (menos de 3 meses).

O MHG por se mostrar um processo eficiente de pré-secagem, também foi avaliado como processo de extração exaustiva de antocianinas utilizando como matéria-prima a fruta morango, e além disso, verificando se o coproduto restante apresenta quantidades de antocianinas com potencial para aplicação industrial.

Com o intuito de avaliar a extração exaustiva por MHG, primeiramente o efeito de diferentes potências do equipamento para extração dos compostos fenólicos do morango foram estudadas. Com isso, podemos observar que a potência de 500 Watts conseguiu extrair elevados teores de compostos fenólicos em um menor tempo (15 minutos). Ao comparar as demais potências, a potência de 500 Watts não diferiu estatisticamente da potência de 400 Watts, exceto para o parâmetro tempo, onde a potência de 500 Watts proporcionou uma extração 4 minutos mais rápida. A potência de 600 Watts apresentou menor tempo de extração, porém também apresentou a menor concentração de compostos fenólicos.

Verificamos que a extração do morango *in natura* sem uso de solvente por MHG, proporciona a extração de 70% das antocianinas da fruta. Ao avaliarmos o efeito da hidratação do coproduto com diferentes solventes verdes, SV1 (água destilada) e o SV2 (água acidificada com ácido cítrico pH 1,5), na reextração das antocianinas remanescentes no morango, observamos que ambos solventes extraíram teores semelhantes de antocianinas, não diferindo estatisticamente. Ademais, foi possível observar que com a obtenção de frações foi possível extrair 93% dos compostos antociânicos do morango (14 ± 1 mg de pelargonidina-3-glicosídeo/100 gramas de fruta e 14 ± 3 mg de pelargonidina-3-glicosídeo/100 gramas de fruta, para o SV1 e SV2 respectivamente). Também vimos que a extração por MHG com SV1 e SV2 igualou-se estatisticamente à extração com solvente orgânico (extração exaustiva), mostrando assim que, o uso do MHG para extração do morango é mais indicado em decorrência do uso de solventes verdes. Observamos, que o coproduto obtido através das frações utilizando SV2, proporcionou uma maior preservação das antocianinas (6.7 ± 0.3 mg de pelargonidina-3-glicosídeo/100 gramas de coproduto) presentes nele, e tal fato, pode estar relacionado ao pH em que o SV2 encontra-se, pois as antocianinas possuem estabilidade a pHs ácidos. Quanto à tonalidade das frações, foi possível observar que o parâmetro a^* (valores positivos tendem ao vermelho) apresentou um decréscimo à medida que as frações vinham sendo obtidas, sendo o mesmo comportamento observado para a concentração de antocianinas durante as frações, mostrando que ambos fatores são diretamente proporcionais ($p=0,95$ SV1 e $p=0,49$ SV2), ou

seja, a medida que o teor de antocianinas diminui, a tonalidade de a* também sobre o mesmo efeito.

Assim como encontrado na literatura, o composto majoritário do morango foi a pelargonidina-3-glicosídeo seguido da pelargonidina-3-rutinosídeo, esses compostos se repetiram para todos os extratos obtidos para o morango.

Ao avaliarmos o impacto ambiental sofrido pelos diferentes métodos de extração, observamos que a extração por MHG foi a que apresentou menor impacto ambiental, seguido da extração em frações por MHG, e por fim, apresentando maior impacto ambiental a extração por solvente orgânico. Esses resultados estão relacionados ao não uso e uso de solventes verdes, assim como reaproveitamento do coproduto após extração. Além disso, o uso de solventes orgânicos além de proporcionar contaminação ao meio ambiente também gera poluição ao ar devido à emissão de vapores gerado pelo uso de solventes químicos.

Na análise econômica observamos que o processo por MHG é promissor para uso, gerando um COM 30 vezes menor que o processo convencional. Considerado apenas a primeira fração no MHG, os resultados de COM obtidos foram de US\$ 70,00 para 1 grama de antocianinas, enquanto o método convencional ultrapassou US\$ 2100,00. Quando avaliado o COM das frações com os diferentes solventes verdes foi possível observar que o solvente água destilada é economicamente mais viável que o solvente água acidificada com ácido cítrico pH 1,5, resultado atribuído ao custo do ácido cítrico, proporcionando um CRM maior para esse solvente.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho atestou o efeito positivo de usar o MHG para pré-desidratação de uvas, onde obtivemos uma uva pré-seca em 10 minutos, com redução de 50% do teor de umidade da fruta *in natura*. Além do mais, o produto uva pré-seca gerado no MHG proporcionou uma maior preservação dos compostos fenólicos e da atividade antioxidante da fruta. Também observamos que o extrato proveniente da ação simultânea de pré-secagem da uva apresenta grande potencial para aplicação na indústria alimentícia ou farmacêutica, pois apresenta uma elevada concentração de compostos fenólicos e capacidade antioxidante.

Quanto ao morango, ao testarmos diferentes potências de extração no MHG, verificamos que o uso de 500 Watts de potência e duração de 15 minutos foi suficiente para obtenção de um extrato com elevada concentração de fenólicos e capacidade antioxidante, além de um coproduto com baixo teor de umidade. Nas reextrações utilizando solventes verdes, observamos que ambos solventes extraíram teores iguais de antocianinas. Por conseguinte, verificamos que a extração por MHG se equivale ao método convencional (solvente orgânico) de extração exaustiva, sendo o MHG um processo alternativo de extração de antocianinas do morango. Além disso, o uso do MHG proporciona um baixo impacto ambiental decorrente do não uso de solventes orgânicos e uso de solventes verdes, podendo seu coproduto ser reaproveitado na aplicação de outros produtos alimentícios, já que ele não apresenta contaminação química por solvente.

O MHG também comprovou ser vantajoso economicamente, decorrente do seu uso ser intensificado (produção de dois produtos: uva pré-seca e extrato) e rápido (10 minutos), proporcionando um baixo custo econômico, além de um retorno econômico de aproximadamente 3 meses. Para a extração exaustiva do morango, também observamos que o MHG é um processo promissor frente ao processo convencional, sendo a utilização do solvente água destilada o mais indicado economicamente para reextrações do coproduto.

Com isso, este trabalho contribui para mostrar a eficiência no uso do MHG, tanto para o processo de secagem como extração, sendo os produtos por ele obtidos de alto teor fenólico e capacidade antioxidante. Além de ser uma técnica rápida, sem geração de resíduo (utilização da matriz por completo), econômica e sustentável.

REFERÊNCIAS

- AABY, Kjersti et al. **Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening**. Food Chemistry, v. 132, n. 1, p. 86–97, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.037>>.
- ADAK, Nafiye e HEYBELI, Nursel e ERTEKIN, Can. **Infrared drying of strawberry**. Food Chemistry, v. 219, p. 109–116, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.103>>.
- ADILETTA, G. et al. **Drying characteristics and quality of grape under physical pretreatment**. Journal of Food Engineering, v. 172, p. 9–18, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.031>>.
- ALEXANDRE, Elisabete M. C. et al. **Comparison of Emerging Technologies to Extract High-Added Value Compounds from Fruit Residues: Pressure- and Electro-Based Technologies**. Food Engineering Reviews, p. 190–212, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12393-016-9154-2>>.
- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, M. Antonia et al. **Non-anthocyanin phenolic compounds and antioxidant activity of beverages obtained by gluconic fermentation of strawberry**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, v. 26, p. 469–481, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2014.08.001>>.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolf Lutz**, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DE HORTI&FRUTI 2019 / Benno Bernardo Kist... [et al.]. – Santa Cruz do Sul : Editora Gazeta Santa Cruz, 2018. 96 p. : il. Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/anuario-brasileiro-de-hortifruti-2019/>>
- ANTUNES, Luis Eduardo Corrêa e JÚNIOR, Carlos Reisser e SCHWENGBER, José Ernani. **Morangueiro**. Brasília: [s.n.], 2016.
- ARIZA, María Teresa et al. **Bioaccessibility and potential bioavailability of phenolic compounds from achenes as a new target for strawberry breeding programs**. Food Chemistry, v. 248, n. October 2017, p. 155–165, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.105>>.
- AVALOS-LLANO, Karina R. e MARTÍN-BELLOSO, Olga e SOLIVA-FORTUNY, Robert. **Effect of pulsed light treatments on quality and antioxidant properties of fresh-cut strawberries**. Food Chemistry, v. 264, n. May, p. 393–400, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.028>>.
- BABY, Bincy e ANTONY, Priya e VIJAYAN, Ranjit. **Antioxidant and anticancer properties of berries**. v. 8398, n. July, 2017.
- BAI, Jun Wen et al. **Novel high-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) pretreatment enhances drying kinetics and color attributes of seedless grapes**. Innovative

Food Science and Emerging Technologies, v. 20, p. 230–237, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.08.011>>.

BALASOORIYA, Himali e DASANAYAKE, Kithsiri e AJLOUNI, Said. **Bioaccessibility of micronutrients in fresh and frozen strawberry fruits grown under elevated carbon dioxide and temperature.** Food Chemistry, v. 309, n. October 2019, p. 125662, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125662>>.

BARBIERI, Rosa Lía e VIZZOTTO, Marcia. **Pequenas frutas ou frutas vermelhas.** Informe Agropecuário, v. 33, n. 268, p. 7–10, 2012.

BARROS, Ana I.R.N.A. et al. **Effect of cooking on total vitamin C contents and antioxidant activity of sweet chestnuts (*Castanea sativa* Mill.).** Food Chemistry, v. 128, n. 1, p. 165–172, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.013>>.

BASU, Arpita et al. **Strawberries decrease atherosclerotic markers in subjects with metabolic syndrome.** Nutrition Research, v. 30, n. 7, p. 462–469, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nutres.2010.06.016>>.

BERES, Carolina et al. **Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review.** Waste Management, v. 68, p. 581–594, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.017>>.

BENNETT, L. E. et al. **Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions.** Journal of Functional Foods, v. 3(2), p. 115–124, 2011.

BI, Wentao e TIAN, Minglei e ROW, Kyung Ho. **Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization.** Journal of Chromatography A, v. 1285, p. 22–30, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.041>>.

BINELLO, Arianna et al. **Effect of microwaves on the in situ hydrodistillation of four different Lamiaceae.** Comptes Rendus Chimie, v. 17, n. 3, p. 181–186, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2013.11.007>>.

BINGOL, Gokhan et al. **Effect of dipping temperature and dipping time on drying rate and color change of grapes.** Drying Technology, v. 30, n. 6, p. 597–606, 2012.

BISWAS, Anju et al. **Characterization of strawberry (*Fragaria* spp.) accessions by genotyping with SSR markers and phenotyping by leaf antioxidant and trichome analysis.** Scientia Horticulturae, v. 256, n. June, p. 108561, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108561>>.

BITTAR, Sheiraz Al et al. **An innovative grape juice enriched in polyphenols by microwave-assisted extraction.** Food Chemistry, v. 141, n. 3, p. 3268–3272, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.134>>.

- BODELÓN, Oscar G. et al. **Pressurization and cold storage of strawberry purée: Colour, anthocyanins, ascorbic acid and pectin methylesterase.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, n. 2, p. 123–130, 2013.
- BOSE, Santosh Kumar et al. **Alginate oligosaccharide postharvest treatment preserve fruit quality and increase storage life via Abscisic acid signaling in strawberry.** *Food Chemistry*, v. 283, n. November 2018, p. 665–674, 2019.
- BREWER, M. S. **Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications.** *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 10, n. 4, p. 221–247, 2011.
- Brouillard, Raymond. **Estrutura química das antocianinas.** Vol. 1. Academic Press: Nova York, 1982.
- BUENDÍA, Begoña et al. **HPLC-MS analysis of proanthocyanidin oligomers and other phenolics in 15 strawberry cultivars.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 7, p. 3916–3926, 2010.
- BUVÉ, Carolien et al. **Kinetics of colour changes in pasteurised strawberry juice during storage.** *Journal of Food Engineering*, v. 216, p. 42–51, 2018.
- CANUTO, G. A. B. et al. **Development and validation of a liquid chromatography method for anthocyanins in strawberry (*Fragaria* spp.) and complementary studies on stability, kinetics and antioxidant power.** *Food Chemistry*, v. 192, p. 566–574, 2016.
- CARRANZA-CONCHA, J. et al. **Effects of drying and pretreatment on the nutritional and functional quality of raisins.** *Food and Bioprocess Processing*, v. 90(2), p. 243–248, 2012.
- CASSIDY, Aedín. **Berry anthocyanin intake and cardiovascular health.** *Molecular Aspects of Medicine*, v. 61, p. 76–82, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mam.2017.05.002>>.
- CASTAÑEDA-OVANDO, Araceli et al. **Chemical studies of anthocyanins: A review.** *Food Chemistry*, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>>.
- CENDRES, Aurélie et al. **An innovative process for extraction of fruit juice using microwave heating.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 4, p. 1035–1041, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.028>>.
- CENDRES, Aurélie et al. **Comparison between microwave hydrodiffusion and pressing for plum juice extraction.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 49, n. 2, p. 229–237, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.06.027>>.
- CENDRES, Aurélie et al. **Different compounds are extracted with different time courses from fruits during microwave hydrodiffusion: Examples and possible causes.** *Food Chemistry*, v. 154, n. May 2015, p. 179–186, 2014.

- CHAVES, Vitor C. e CALVETE, Eunice e REGINATTO, Flávio H. **Quality properties and antioxidant activity of seven strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch) cultivars**. *Scientia Horticulturae*, v. 225, n. July, p. 293–298, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.07.013>>.
- CHEMAT, Farid e VIAN, Maryline Abert e CRAVOTTO, Giancarlo. **Green extraction of natural products: Concept and principles**. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 13, n. 7, p. 8615–8627, 2012.
- CHEN, Jingxin et al. **Involvement of abscisic acid in postharvest water-deficit stress associated with the accumulation of anthocyanins in strawberry fruit**. *Postharvest Biology and Technology*, v. 111, p. 99–105, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.08.003>>.
- COLOMBO, Ronan Carlos et al. **Analysis of the phenolic composition and yield of ‘BRS Vitoria’ seedless table grape under different bunch densities using HPLC–DAD–ESI-MS/MS**. *Food Research International*, v. 130, n. December 2019, p. 108955, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108955>>.
- CÖMERT, Ezgi Doğan e GÖKMEN, Vural. **Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century**. *Food Research International*, v. 105, n. November 2017, p. 76–93, 2018.
- CRECENTE-CAMPO, J. et al. **Color, anthocyanin pigment, ascorbic acid and total phenolic compound determination in organic versus conventional strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch, cv Selva)**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 28, n. 1, p. 23–30, 2012.
- DE MACÊDO, Isaac Yves Lopes et al. **Electroanalytical tools for antioxidant evaluation of red fruits dry extracts**. *Food Chemistry*, v. 217, p. 326–331, 2017.
- DE OLIVEIRA PATEIS, Vanesa et al. **The food additive BHA modifies energy metabolism in the perfused rat liver**. *Toxicology Letters*, v. 299, n. April, p. 191–200, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.10.005>>.
- DE SOUZA, Vanessa Rios et al. **Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits**. *Food Chemistry*, v. 156, p. 362–368, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.125>>.
- DENG, Li Zhen et al. **Chemical and physical pretreatments of fruits and vegetables: Effects on drying characteristics and quality attributes—a comprehensive review**. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 59, n. 9, p. 1408–1432, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1409192>>.
- DETONI, Alessandra M. et al. **Uva “Niágara Rosada” cultivada no sistema orgânico e armazenada em diferentes temperaturas**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 3, p. 546–552, 2005.

DEV, S. R.S. et al. **A comparative study on the effect of chemical, microwave, and pulsed electric pretreatments on convective drying and quality of raisins.** *Drying Technology*, v. 26, n. 10, p. 1238–1243, 2008.

DHITAL, Rajiv et al. **Efficacy of limonene nano coatings on post-harvest shelf life of strawberries.** *Lwt*, v. 97, n. June, p. 124–134, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.06.038>>.

DI MATTEO, Marisa et al. **Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes.** *Journal of Food Engineering*, v. 46, n. 2, p. 83–89, 2000.

DIAS, Maria Inês et al. **Phenolic profile and antioxidant properties of commercial and wild *Fragaria vesca* L. roots: A comparison between hydromethanolic and aqueous extracts.** *Industrial Crops and Products*, v. 63, p. 125–132, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.021>>.

DONG, Feng e WANG, Xiaolin. **Effects of carboxymethyl cellulose incorporated with garlic essential oil composite coatings for improving quality of strawberries.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 821–826, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.091>>.

Doymaz, İ.; Altiner, P. **Effect of Pretreatment Solution on Drying and Color Characteristics of Seedless Grapes.** *Food Sci. Biotechnol.* 2012, 21, 43–49. DOI: 10.1007/s10068-012-0006-4.

DOYMAZ, Ibrahim. **Drying kinetics of black grapes treated with different solutions.** *Journal of Food Engineering*, v. 76, n. 2, p. 212–217, 2006.

DUARTE, Larissa Jeremias et al. **Molecular mechanism of action of Pelargonidin-3-O-glucoside, the main anthocyanin responsible for the anti-inflammatory effect of strawberry fruits.** *Food Chemistry*, v. 247, n. October 2017, p. 56–65, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.015>>.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Viticultura brasileira: panorama 2018.** Bento Gonçalves: Embrapa, 2019. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1113215/1/ComunicadoTecnico210.pdf>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Desempenho da viticultura brasileira em 2015.** Bento Gonçalves: Embrapa, 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/9952204/artigo-desempenho-da-viticultura-brasileira-em-2015>>. Acesso em 04 de fevereiro de 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de Uva do Rio Grande do Sul.** Bento Gonçalves: Embrapa, 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/busca-de-publicacoes/-/publicacao/989060/disponibilidade-e-caracteristicas-de-residuos-provenientes-da->

agroindustria-de-processamento-de-uva-do-rio-grande-do-sul>. Acesso em 04 de fevereiro de 2020.

ERSUS BILEK, Seda e YILMAZ, Fatih Mehmet e ÖZKAN, Gülay. **The effects of industrial production on black carrot concentrate quality and encapsulation of anthocyanins in whey protein hydrogels**. *Food and Bioproducts Processing*, v. 102, p. 72–80, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.12.001>>.

EKEZIE, Flora-glad Chizoba e CHENG, Jun-hu. **Trends in Food Science & Technology**. v. 67, p. 160–172, 2017.

ESMAILI, Mohsen et al. **Influence of dipping on thin-layer drying characteristics of seedless grapes**. *Biosystems Engineering*, v. 98, n. 4, p. 411–421, 2007.

ESSALHI, Hajar et al. **Experimental and theoretical analysis of drying grapes under an indirect solar dryer and in open sun**. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 49, n. March, p. 58–64, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.08.002>>.

Food and Agriculture Organization of the United States. **FAOSTAT**. <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>> (2016). Acesso em: 04 de fevereiro de 2020.

FAN, Li et al. **Effect of production systems on phenolic composition and oxygen radical absorbance capacity of “Orléans” strawberry**. *LWT - Food Science and Technology*, v. 45, n. 2, p. 241–245, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.09.004>>.

FERNANDES, Ana et al. **Blackberry anthocyanins: β -Cyclodextrin fortification for thermal and gastrointestinal stabilization**. *Food Chemistry*, v. 245, p. 426–431, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.109>>.

FERNÁNDEZ-LARA, Rebeca et al. **Assessment of the differences in the phenolic composition and color characteristics of new strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) cultivars by HPLC-MS and Imaging Tristimulus Colorimetry**. *Food Research International*, v. 76, p. 645–653, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.07.038>>.

FERREIRA, Sónia S. et al. **Microwave assisted dehydration of broccoli by-products and simultaneous extraction of bioactive compounds**. *Food Chemistry*, v. 246, p. 386–393, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.053>>.

FLESCHHUT, Jens et al. **Stability and biotransformation of various dietary anthocyanins in vitro**. *European Journal of Nutrition*, v. 45, n. 1, p. 7–18, 2006.

FLORES CANTILLANO, R. F. Manuseio pós-colheita. In: ANTUNES, L. E. C. et al. **Morangueiro**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2016. Cap. 19, p. 507-535.

FLORES-FÉLIX, José David et al. **Rhizobium and Phyllobacterium bacterial inoculants increase bioactive compounds and quality of strawberries cultivated in field conditions**. *Food Research International*, v. 111, n. May, p. 416–422, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.059>>.

- FLORES, Gema et al. **Methyl jasmonate treatment of strawberry fruits enhances antioxidant activity and the inhibition of nitrite production in LPS-stimulated Raw 264.7 cells.** *Journal of Functional Foods*, v. 5, n. 4, p. 1803–1809, 2013.
- FORGES, M. et al. **Impact of UV-C radiation on the sensitivity of three strawberry plant cultivars (*Fragaria x ananassa*) against *Botrytis cinerea*.** *Scientia Horticulturae*, v. 240, n. May, p. 603–613, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.06.063>>.
- FREITAS, Kellen Heloizy Garcia e FATIBELLO-FILHO, Orlando. **Simultaneous determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in food samples using a carbon composite electrode modified with $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ immobilized in polyester resin.** *Talanta*, v. 81, n. 3, p. 1102–1108, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.004>>.
- GARCIA-SALAS, Patricia et al. **Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples.** *Molecules*, v. 15, n. 12, p. 8813–8826, 2010.
- GOL, Neeta B. e PATEL, Pooja R. e RAO, T. V.Ramana. **Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan.** *Postharvest Biology and Technology*, v. 85, p. 185–195, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.06.008>>.
- GOWD, Vemana e JIA, Zhenquan e CHEN, Wei. **Anthocyanins as promising molecules and dietary bioactive components against diabetes – A review of recent advances.** *Trends in Food Science and Technology*, v. 68, p. 1–13, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.07.015>>.
- GÜNDÜZ, Kazim e ÖZDEMİR, Emine. **The effects of genotype and growing conditions on antioxidant capacity, phenolic compounds, organic acid and individual sugars of strawberry.** *Food Chemistry*, v. 155, p. 298–303, 2014.
- HAJAZIMI, E.; LANDBERG, R.; ZAMARATSKAIA, G. **Simultaneous determination of flavonols and phenolic acids by HPLC-CoulArray in berries common in the Nordic diet.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 74, p. 128–134, 2016.
- HARBONE, JB. **"Comparative bioche-ANTHOCYANIN PIGMENTS IN THE BLUE-BLACK mistry of the flavonoids."** (1967): 7-23.
- HERTOG, M. G.L. et al. **Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study.** *The Lancet*, v. 342, n. 8878, p. 1007–1011, 1993.
- HOLZWARTH, Melanie et al. **Evaluation of the effects of different freezing and thawing methods on color, polyphenol and ascorbic acid retention in strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.).** *Food Research International*, v. 48, n. 1, p. 241–248, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.04.004>>.
- HOLZWARTH, Melanie et al. **Influence of putative polyphenoloxidase (PPO) inhibitors on strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) PPO, anthocyanin and color stability of**

stored purées. *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, n. 2, p. 116–122, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.10.025>>.

HOSSAIN, Ashrafi et al. **Nutrient composition of strawberry genotypes cultivated in a horticulture farm.** *Food Chemistry*, v. 199, p. 648–652, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.056>>.

HOYOS-ARBELÁEZ, Jorge e VÁZQUEZ, Mario e CONTRERAS-CALDERÓN, José. **Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review.** *Food Chemistry*, v. 221, p. 1371–1381, 2017.

IGNAT, Ioana e VOLF, Irina e POPA, Valentin I. **A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables.** *Food Chemistry*, v. 126, n. 4, p. 1821–1835, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.026>>.

JANGHEL, Akshay et al. **Supercritical fluid extraction (SFE) techniques as an innovative green technologies for the effective extraction of the active phytopharmaceuticals.** *Research Journal of Pharmacy and Technology*, v. 8, n. 6, p. 775–786, 2015.

JOHNER, Julio C.F. et al. **Kinetic behavior and economic evaluation of supercritical fluid extraction of oil from pequi (*Caryocar brasiliense*) for various grinding times and solvent flow rates.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 140, n. June, p. 188–195, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.016>>.

KAMILOGLU, S. **Effect of different freezing methods on the bioaccessibility of strawberry polyphenols.** *International Journal of Food Science and Technology*, v. 54, p. 2652–2660, 2019.

KAUR, S. et al. **Development of naturally carbonated paneer whey fermented beverage blended with pineapple and strawberry juice.** *Nutrition & Food Science*, v. 49, n. 4, p. 528–547, 2019.

KELEBEK, Hasim e SELLI, Serkan. **Characterization of phenolic compounds in strawberry fruits by RP-HPLC-DAD and investigation of their antioxidant capacity.** *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, v. 34, n. 20, p. 2495–2504, 2011.

KHAN, Muhammad Kashif Iqbal et al. **Sustainable dehydration of onion slices through novel microwave hydro-diffusion gravity technique.** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 33, p. 327–332, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2015.12.010>>.

KHIARI, Ramla e ZEMNI, Hassène e MIHOUBI, Daoued. **Raisin processing: physicochemical, nutritional and microbiological quality characteristics as affected by drying process.** *Food Reviews International*, v. 35, n. 3, p. 246–298, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/87559129.2018.1517264>>.

KHOSHNOUDI-NIA, Sara e SHARIF, Niloufar e JAFARI, Seid Mahdi. **Loading of phenolic compounds into electrospun nanofibers and electrospayed nanoparticles.** Trends in Food Science and Technology, v. 95, n. November 2019, p. 59–74, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.11.013>>.

KOSIŃSKA-CAGNAZZO, Agnieszka et al. **Identification of bioaccessible and uptaken phenolic compounds from strawberry fruits in in vitro digestion/Caco-2 absorption model.** Food Chemistry, v. 170, p. 288–294, 2015.

KRIKORIAN, Robert et al. **Cognitive performance in relation to urinary anthocyanins and their flavonoid-based products following blueberry supplementation in older adults at risk for dementia.** Journal of Functional Foods, v. 64, n. July 2019, p. 103667, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103667>>.

KROLOW, Ana Cristina Richter. **Beneficiamento de frutas vermelhas.** Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 33, p. 96–103, 2012.

LAGE, Nara N. et al. **Dark sweet cherry (Prunus avium) phenolics enriched in anthocyanins exhibit enhanced activity against the most aggressive breast cancer subtypes without toxicity to normal breast cells.** Journal of Functional Foods, v. 64, n. June 2019, p. 103710, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103710>>.

LAGO-VANZELA, Ellen Silva et al. **Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (Vitis labrusca) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 59, n. 24, p. 13136–13146, 2011.

LANGER, Silvia E. et al. **Effects of heat treatment on enzyme activity and expression of key genes controlling cell wall remodeling in strawberry fruit.** Plant Physiology and Biochemistry, v. 130, n. July, p. 334–344, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.07.015>>.

LI, Dong et al. **Delaying the biosynthesis of aromatic secondary metabolites in postharvest strawberry fruit exposed to elevated CO₂ atmosphere.** Food Chemistry, v. 306, n. September 2019, p. 1–8, 2020.

LI, Dong e ZHANG, Xiaochen e XU, Yanqun e et al. **Effect of exogenous sucrose on anthocyanin synthesis in postharvest strawberry fruit.** Food Chemistry, v. 289, n. March, p. 112–120, 2019.

LI, Dong e ZHANG, Xiaochen e LI, Li e et al. **Elevated CO₂ delayed the chlorophyll degradation and anthocyanin accumulation in postharvest strawberry fruit.** Food Chemistry, v. 285, n. October 2018, p. 163–170, 2019.

LI, Ying et al. **Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry.** TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 47, p. 1–11, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2013.02.007>>.

LIMA, M. C. et al. **A review of the current evidence of fruit phenolic compounds as potential antimicrobials against pathogenic bacteria.** *Microbial Pathogenesis*, v. 130, n. December 2018, p. 259–270, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.03.025>>.

LONG, Hou Long et al. **Mulberry anthocyanins improves thyroid cancer progression mainly by inducing apoptosis and autophagy cell death.** *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, v. 34, n. 5, p. 255–262, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.kjms.2017.11.004>>.

LOPES, Toni Jefferson et al. **ANTOCIANINAS: UMA BREVE REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E DA ESTABILIDADE.** p. 291–297, 2007.

LÓPEZ-HORTAS, Lucía e DOMÍNGUEZ, Herminia e TORRES, María Dolores. **Valorisation of edible brown seaweeds by the recovery of bioactive compounds from aqueous phase using MHG to develop innovative hydrogels.** *Process Biochemistry*, n. January, p. 1–8, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511318317021>>.

LÓPEZ-ORTIZ, A. et al. **Understanding the drying kinetics of phenolic compounds in strawberries: An experimental and density functional theory study.** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 60, n. June 2019, p. 102283, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102283>>.

LU, Hongyan et al. **Effect of superatmospheric oxygen exposure on strawberry (*Fragaria × ananassa* Fuch.) volatiles, sensory and chemical attributes.** *Postharvest Biology and Technology*, v. 142, n. April, p. 60–71, 2018.

MANDAL, G e THAKUR, AK. **Preparation of Raisin From Grapes Varieties Grown in Punjab With Different Processing Treatments.** *Int. J. Bio-res. Env. Agril. Sci*, n. October, 2015. Disponível em: <http://sbear.in/V_1_1-05.pdf>.

MARSZALEK, Krystian et al. **Application of supercritical carbon dioxide for the preservation of strawberry juice: Microbial and physicochemical quality, enzymatic activity and the degradation kinetics of anthocyanins during storage.** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 32, p. 101–109, 2015.

MARTINSEN, Berit Karoline e AABY, Kjersti e SKREDE, Grete. **Effect of temperature on stability of anthocyanins, ascorbic acid and color in strawberry and raspberry jams.** *Food Chemistry*, v. 316, p. 126297, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126297>>.

MAZEWSKI, Candice e LIANG, Katie e GONZALEZ DE MEJIA, Elvira. **Comparison of the effect of chemical composition of anthocyanin-rich plant extracts on colon cancer cell proliferation and their potential mechanism of action using in vitro, in silico, and biochemical assays.** *Food Chemistry*, v. 242, n. September 2017, p. 378–388, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.086>>.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro De. **Panorama da produção de uvas e vinhos no Brasil.** Campo & negocios, p. 54–56, 2017.

MIAO, Lixiang et al. **Colored light-quality selective plastic films affect anthocyanin content, enzyme activities, and the expression of flavonoid genes in strawberry (*Fragaria × ananassa*) fruit.** Food Chemistry, v. 207, p. 93–100, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.077>>.

MORAES, Débora Piovesan De. **AMORA-PRETA: CARACTERIZAÇÃO DA NOVA CULTIVAR BRS XINGU E EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM MICRO-ONDAS DE HIDRODIFUSÃO E GRAVIDADE.** 2019. 115 f. Universidade Federal de Santa Maria, 2019.]

MORSELETTO, Piero. **Targets for a circular economy.** Resources, Conservation and Recycling, v. 153, n. November 2019, p. 104553, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>>.

MOTA, R. V. **Caracterização física e química de geleia de amora-preta.** Ciência Tecnologia Alimentos, v.26, n.3, p.539-543, 2006.

NGUYEN, Van T.B. e NGUYEN, Duyen H.H. e NGUYEN, Ha V.H. **Combination effects of calcium chloride and nano-chitosan on the postharvest quality of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.).** Postharvest Biology and Technology, v. 162, n. December 2019, p. 111103, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.111103>>.

NILE, Shivraj Hariram e PARK, Se Won. **Edible berries: Bioactive components and their effect on human health.** Nutrition, v. 30, n. 2, p. 134–144, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nut.2013.04.007>>.

NIZIOŁ, Joanna e MISIOREK, Maria e RUMAN, Tomasz. **Mass spectrometry imaging of low molecular weight metabolites in strawberry fruit (*Fragaria x ananassa* Duch.) cv. Primoris with 109 Ag nanoparticle enhanced target.** Phytochemistry, v. 159, n. April 2018, p. 11–19, 2019.

NOWICKA, Agnieszka et al. **Comparison of polyphenol content and antioxidant capacity of strawberry fruit from 90 cultivars of *Fragaria × ananassa* Duch.** Food Chemistry, v. 270, n. October 2017, p. 32–46, 2019.

OCDE-FAO. **Agricultural Outlook 2015, OCDE Publishing, Paris.** Disponível em: <http://dx.doi-org.ez47.periodicos.capes.gov.br/10.1787/agr_outlook-2015-en.>

ODRIOZOLA-SERRANO, I. et al. **Antioxidant activity of thermal or non-thermally treated strawberry and mango juices by *Saccharomyces cerevisiae* growth based assays.** Food Science and Technology, v. 74, p. 55-61, 2016.

OLIVATI, Carolina et al. **Effect of the pre-treatment and the drying process on the phenolic composition of raisins produced with a seedless Brazilian grape cultivar.** Food

Research International, v. 116, n. April 2018, p. 190–199, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.012>>.

OLIVEIRA, G. et al. **Effects of Pulsed Electric Field-Assisted Osmotic Dehydration and Edible Coating on the Recovery of Anthocyanins from *In Vitro* Digested Berries.** Foods, v. 8, n. 10, 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. Promoting fruit and vegetable consumption around the world. World Health Organization. 2015. Disponível em: <<https://www.who.int/dietphysicalactivity/fruit/en>>.

OSORIO-TOBÓN, J. Felipe et al. **Process integration for turmeric products extraction using supercritical fluids and pressurized liquids: Economic evaluation.** Food and Bioproducts Processing, v. 98, p. 227–235, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.02.001>>.

PAHLAVANZADEH, H. e BASIRI, A. e ZARRABI, M. **Determination of parameters and pretreatment solution for grape drying.** Drying Technology, v. 19, n. 1, p. 217–226, 2001.

PANIĆ, Manuela et al. **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, n. June, 2019.

PÉRINO-ISSARTIER, Sandrine et al. **Solvent Free Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants from Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) Food By-Products.** Food and Bioprocess Technology, v. 4, n. 6, p. 1020–1028, 2011.

PINELI, Lívia de L.de O. et al. **Antioxidants and other chemical and physical characteristics of two strawberry cultivars at different ripeness stages.** Journal of Food Composition and Analysis, v. 24, n. 1, p. 11–16, 2011.

PŁOTKA-WASYLKA, Justina. **A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index.** Talanta, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>>.

POKLAR ULRIH, Nataša et al. **Part I. Polyphenols composition and antioxidant potential during ‘Blaufränkisch’ grape maceration and red wine maturation, and the effects of trans-resveratrol addition.** Food and Chemical Toxicology, v. 137, n. July 2019, 2020.

PRIOR, Ronald L. **Oxygen radical absorbance capacity (ORAC): New horizons in relating dietary antioxidants/bioactives and health benefits.** Journal of Functional Foods, v. 18, p. 797–810, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2014.12.018>>.

RAVI, Harish Karthikeyan et al. **Biorefining of Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) Pomace Using Microwave Hydrodiffusion and Gravity, Ultrasound-Assisted, and Bead-Milling Extraction.** ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 6, n. 3, p. 4185–4193, 2018.

REBELLO, Ligia Portugal Gomes et al. **Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubea×IAC 1398-21) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS.**

Food Research International, v. 54, n. 1, p. 354–366, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.024>>.

RIZZON, Luiz Antenor e LINK, Marcos. **Composição do suco de uva caseiro de diferentes cultivares**. Ciencia Rural, v. 36, n. 2, p. 689–692, 2006.

RODRIGUES, Carina Alexandra et al. **Rapid extraction method followed by a d-SPE clean-up step for determination of phenolic composition and antioxidant and antiproliferative activities from berry fruits**. Food Chemistry, v. 309, n. October 2019, p. 125694, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125694>>.

RODRIGUES, Lorena Mendes et al. **Physical and chemical characterization and quantification of bioactive compounds in berries and berry jams** *Caracterização físico-química e quantificação dos compostos bioativos em pequenas frutas e em suas geleias*. p. 1853–1864, 2017.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. **Update on natural food pigments - A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains**. Food Research International, n. March, p. 0–1, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.028>>.

ROMANO, Karen R. e ROSENTHAL, Amauri e DELIZA, Rosires. **How do brazilian consumers perceive a non-traditional and innovative fruit juice? An approach looking at the packaging**. Food Research International, v. 74, p. 123–130, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.04.033>>.

SALENGKE, S. e SASTRY, S. K. **Effect of ohmic pretreatment on the drying rate of grapes and adsorption isotherm of raisins**. Drying Technology, v. 23, n. 3, p. 551–564, 2005.

SATO, Takafumi et al. **Effect of temperature and pressure on the extraction of strawberry receptacles with a mixture of supercritical carbon dioxide and entrainers**. Journal of Supercritical Fluids, v. 130, n. July, p. 23–29, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.011>>.

SCHAICH, K. M. e TIAN, X. e XIE, J. **Hurdles and pitfalls in measuring antioxidant efficacy: A critical evaluation of ABTS, DPPH, and ORAC assays**. Journal of Functional Foods, v. 14, p. 111–125, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.043>>.

SENADEERA, W. et al. **Drying kinetics, quality changes and shrinkage of two grape varieties of Italy**. Applied Mechanics and Materials, v. 553, p. 362–366, 2014.

SERAFINI, Mauro et al. **Antioxidant activity of blueberry fruit is impaired by association with milk**. Free Radical Biology and Medicine, v. 46, n. 6, p. 769–774, 2009.

SERÇE, Sedat et al. **Chemical composition, antioxidant activities and total phenolic content of *Arbutus andrachne* L. (Fam. Ericaceae) (the Greek strawberry tree) fruits from Turkey**. Journal of Food Composition and Analysis, v. 23, n. 6, p. 619–623, 2010.

SEVERO, Joseana et al. **Postharvest UV-C treatment increases bioactive, ester volatile compounds and a putative allergenic protein in strawberry**. *LWT - Food Science and Technology*, v. 64, n. 2, p. 685–692, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.041>>.

SHAHIDI, Fereidoon e AMBIGAIPALAN, Priyatharini. **Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review**. *Journal of Functional Foods*, v. 18, p. 820–897, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018>>.

SHAMBERGER, R. J. e RUDOLPH, G. **Protection Against Cocarcinogenesis by Antioxidants The Effect of Splenectomy on the Radiation Disease of in utero Irradiated Foetus**. *Specialia*, 1965.

SIMIRGIOTIS, Mario J. e SCHMEDA-HIRSCHMANN, Guillermo. **Determination of phenolic composition and antioxidant activity in fruits, rhizomes and leaves of the white strawberry (*Fragaria chiloensis* spp. *chiloensis* form *chiloensis*) using HPLC-DAD-ESI-MS and free radical quenching techniques**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 23, n. 6, p. 545–553, 2010.

SIMONOVIC, M. et al. **Low sugar jellies of berry fruits: the impact of low vs. high temperature regime on their chemical composition and antioxidant activity**. *Natural Product Research*, 2019. DOI: 10.1080/14786419.2019.1622109.

SINGH, S. P. e JAIRAJ, K. S. e SRIKANT, K. **Universal drying rate constant of seedless grapes: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 6295–6302, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.011>>.

SINOPOLI, Alessandro e CALOGERO, Giuseppe e BARTOLOTTA, Antonio. **Computational aspects of anthocyanidins and anthocyanins: A review**. *Food Chemistry*, v. 297, n. May, 2019.

SONG, Weitao et al. **A fast, simple and green method for the extraction of carbamate pesticides from rice by microwave assisted steam extraction coupled with solid phase extraction**. *Food Chemistry*, v. 143, p. 192–198, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.101>>.

SOUZA, Reginaldo Teodoro De et al. **Uvas-passas Brasileiras: Matéria-prima e Processamento***. 2015.

SU, Ching Chuan et al. **Anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* calyx attenuate in vitro and in vivo melanoma cancer metastasis**. *Journal of Functional Foods*, v. 48, n. 110, p. 614–631, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.07.032>>.

SUN, Jianghao et al. **Profiling polyphenols of two diploid strawberry (*Fragaria vesca*) inbred lines using UHPLC-HRMSn**. *Food Chemistry*, v. 146, p. 289–298, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.089>>.

TEREFE, Netsanet Shiferaw et al. **Comparative effects of thermal and high pressure processing on phenolic phytochemicals in different strawberry cultivars.** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 19, p. 57–65, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.003>>.

TUDOR, Valerica et al. **Analysis of Some Phenolic Compounds and Free Radical Scavenging Activity of Strawberry Fruits During Storage Period.** *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, v. 6, p. 157–164, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.053>>.

TURK, Mohammad et al. **Alternative process for strawberry juice processing: Microwave hydrodiffusion and gravity.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 84, p. 626–633, 2017.

TURRINI, Federica et al. **Food and Bioproducts Processing Traditional or hydro-diffusion and gravity microwave coupled with ultrasound as green technologies for the valorization of pomegranate external peels.** *Food and Bioproducts Processing*, v. 117, p. 30–37, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.06.014>>.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAEIWITZ, J.A.; BHATTACHARYYA, D. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2012.

UBEDA, C. et al. **Employment of different processes for the production of strawberry vinegars: Effects on antioxidant activity, total phenols and monomeric anthocyanins.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, n. 2, p. 139–145, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.021>>.

VAN DE VELDE, Franco et al. **Impact of a new postharvest disinfection method based on peracetic acid fogging on the phenolic profile of strawberries.** *Postharvest Biology and Technology*, v. 117, p. 197–205, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.03.005>>.

VAN POPPEL, Geert. **Carotenoids and cancer: An update with emphasis on human intervention studies.** *European Journal of Cancer*, v. 29, n. 9, p. 1335–1344, 1993.

VIAN, Maryline Abert et al. **Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils.** *Journal of Chromatography A*, v. 1190, n. 1–2, p. 14–17, 2008.

VIGANÓ, Juliane e ZABOT, Giovani L. e MARTÍNEZ, Julian. **Supercritical fluid and pressurized liquid extractions of phytonutrients from passion fruit by-products: Economic evaluation of sequential multi-stage and single-stage processes.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 122, n. 2017, p. 88–98, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.12.006>>.

VUGIC, Lada et al. **Anthocyanin supplementation inhibits secretion of pro-inflammatory cytokines in overweight and obese individuals.** *Journal of Functional Foods*, v. 64, n. May 2019, p. 103596, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103596>>.

WANG, J. et al. **Pulsed vacuum drying of Thompson seed less grape: Effects of Berry ripeness on physico chemical properties and drying characteristic.** Food and Bioproducts Processing, v. 106, 117-126, 2017.

WANG, Jing e JIN, Zhengyu e YUAN, Xiaoping. **Food Chemistry.** v. 101, p. 20–25, 2007.

WANG, J. et al. **Grape Drying: Current Status and Future Trends. In Grape and Wine Biotechnology;** Morata, A., Loira, I., Eds.; InTech, London, UK, 2016; pp 145–165.

WANG, Yuxin et al. **Effect of carbonic maceration on infrared drying kinetics and raisin qualities of Red Globe (Vitis vinifera L.): A new pre-treatment technology before drying.** Innovative Food Science and Emerging Technologies, v. 26, p. 462–468, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2014.09.001>>.

WANG, Zhiyong. **Green Chemistry : Recent Advances in Developing Catalytic Processes in Environmentally-Benign Solvent Systems.** Frontiers of Chemistry, p. 1–43, 2008.

WEBER, Fabian e BOCH, Kerstin e SCHIEBER, Andreas. **Influence of copigmentation on the stability of spray dried anthocyanins from blackberry.** LWT - Food Science and Technology, v. 75, p. 72–77, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.042>>.

XU, Wenping et al. **Effect of calcium on strawberry fruit flavonoid pathway gene expression and anthocyanin accumulation.** Plant Physiology and Biochemistry, v. 82, p. 289–298, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.plaphy.2014.06.015>>.

XU, Yang et al. **An effective method for preparation of high-purity pelargonidin-3-O-glucoside from strawberry and its protective effect on cellular oxidative stress.** Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, v. 1072, n. July 2017, p. 211–220, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.11.025>>.

ZABOT, Giovani L. e MORAES, Moyses N. e MEIRELES, M. A.A. **Process integration for producing tocotrienols-rich oil and bixin-rich extract from annatto seeds: A techno-economic approach.** Food and Bioproducts Processing, v. 109, p. 122–138, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.007>>.

ZHANG, Xinchun e CHEN, Feng e WANG, Mingfu. **Antioxidant and antiglycation activity of selected dietary polyphenols in a cookie model.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 62, n. 7, p. 1643–1648, 2014.

ZHAO, Chang Ling et al. **Stability-increasing effects of anthocyanin glycosyl acylation.** Food Chemistry, v. 214, p. 119–128, 2017.

ZHAO, Xu et al. **An effective method for the semi-preparative isolation of high-purity anthocyanin monomers from grape pomace.** Food Chemistry, v. 310, n. May 2019, p. 125830, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125830>>.

ZHU, Qinchang et al. **In vitro bioactivities and phytochemical profile of various parts of the strawberry (*Fragaria × ananassa* var. *Amaou*)**. *Journal of Functional Foods*, v. 13, p. 38–49, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2014.12.026>>.

ZILL-E-HUMA et al. **Clean recovery of antioxidant flavonoids from onions: Optimising solvent free microwave extraction method**. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, n. 45, p. 7700–7707, 2009.