



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCELO VICTOR LIMA

**INFLUENCIA DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM NO PROCESSO DE
MACERAÇÃO DINÂMICA NA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS PRESENTES EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA E DE CEBOLA**

FORTALEZA
2019

MARCELO VICTOR LIMA

INFLUENCIA DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM NO PROCESSO DE
MACERAÇÃO DINÂMICA NA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS PRESENTES EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA E DE CEBOLA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L699i Lima, Marcelo Victor.
Influencia da extração assistida por ultrassom no processo de maceração dinâmica na extração de compostos presentes em resíduos do processamento de batata e de cebola / Marcelo Victor Lima. – 2019.
88 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito.
1. Resíduos. 2. Glicoalcalóides. 3. Quimiometria. I. Título.

CDD 660

MARCELO VICTOR LIMA

INFLUENCIA DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM NO PROCESSO DE
MACERAÇÃO DINÂMICA NA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS PRESENTES EM
RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA E DE CEBOLA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 15 / 04 / 2019 .

BANCA EXAMINADORA

Dr. Edy Sousa de Brito (Orientador)
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA)

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Tigressa Helena Soares Rodrigues
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

Dr. Elenilson de Godoy Alves Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Men de Sá de Souza Filho
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA)

RESUMO

O ultrassom é uma tecnologia emergente que tem sido amplamente explorada na ciência e tecnologia desde o final dos anos 1990. O som é simplesmente uma variação de pressão, ou uma vibração, que se move através de seu ambiente. No sonoprocessamento, essas vibrações são usadas para gerar efeitos físicos e, às vezes, químicos. Além disso opera em temperatura ambiente, o que significa que pode haver menos danos aos compostos que podem ser danificados pelo calor. Um dos grandes problemas para o processamento de alimentos, são os resíduos gerados durante o processamento. Atualmente grandes volumes de casca de batata, casca de cebola e cogumelo são descartados durante o processamento. A análise multivariada foi utilizada para avaliar o efeito do ultrassom como pré-tratamento no processo de extração de compostos fenólicos por maceração dinâmica em resíduos de casca de batata e em casca de cebola. Foram utilizados sete tempos de extração em maceração dinâmica (1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 16h e 24h), sendo o tempo de pré-tratamento em ultrassom fixado em 10 min utilizando 3 frequências (25 kHz, 33 kHz e 45 kHz). O pré-tratamento com ultrassom influenciou na extração dos compostos presentes nas amostras, sendo a frequência de 45 kHz, dentre as utilizadas, a que mais contribuiu na extração dos compostos em comparação a amostra que não recebeu o pré-tratamento em ultrassom. Compostos como solanina e chaconina em casca de batata e fenólicos em casca de cebola foram extraídos com frequência de 45 kHz.

Palavras-chave: Resíduos, glicoalcalóides, quimiometria.

ABSTRACT

Ultrasound is an emerging technology that has been widely explored in food science and technology since the late 1990s. Sound is simply a variation in pressure, or a vibration, that moves through its environment. In sonoprocessing, these vibrations are used to generate physical and sometimes chemical effects. Further, operates at ambient temperature, which means that there can be less damage to compounds that can be damaged by heat. One of the major problems for food processing is the waste generated during processing. Currently, large volumes of potato peel and onion peel are discarded during processing. Multivariate analysis was used to evaluate the effect of ultrasound as a pre-treatment in the process of phenolic compounds by dynamic maceration in potato peel, onion peel and mushroom residues. Seven extraction times were used in dynamic maceration (1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 16h and 24h). The pre-treatment time in ultrasound was set at 10 min using 3 frequencies (25 kHz, 33 kHz and 45 kHz). The pre-treatment with ultrasound influenced the extraction of the compounds present in the samples, being the frequency of 45 kHz, among those used, that contributed the most in the extraction of the compounds in comparison to the sample that did not receive the pre-treatment in ultrasound. Compounds such as solanine and chaconine in potato peel and phenolics in onion peel were extracted with a frequency of 45 kHz.

Keywords: Residues, glycoalkaloids, chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação de ruptura da parede celular devido à cavitação (A). Difusão do solvente dentro da estrutura celular (B).....	16
Figura 2	- Processo de implosão da bolha tipo inercial.....	17
Figura 3	- Estrutura botânica de uma planta de batata (<i>Solanum tuberosum</i> L.).....	21
Figura 4	- Estrutura química da (A) α -chaconina e (B) α -solanina.....	26
Figura 5	- Detalhe do bulbo tuniado de <i>Allium cepa</i> L., demonstrando a região do prato na porção inferior, e as gemas na porção superior.....	27
Figura 6	- Estruturas dos flavonóis: (I) queretina-3-O-rutinosídeo, (II) quercetina-4-O- β -glicosídeo e (III) quercetina-3,4-O- β -diglicosídeo.....	28
Figura 7	- Fluxograma do processo de extração de fenólicos em resíduos de casca de batata e casca de cebola.....	34
Figura 8	- Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de maceração.....	39
Figura 9	- Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de maceração.....	40
Figura 10	- Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de maceração.....	41
Figura 11	- Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de maceração.....	42
Figura 12	- Gráfico da concentração do ácido cafeico em cada tempo de extração.....	45
Figura 13	- Gráfico da concentração do ácido 3-cumárico em cada tempo de extração.....	46
Figura 14	- Cromatogramas dos extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização negativo após 1 h (A) e 16 h (B) de processamento e modo de ionização positivo após 1 h (C) e 16 h (D) de processamento.....	48
Figura 15	- Gráfico de scores de PC1 vs PC2 com projeções nos	

	respectivos planos (A) e o gráfico de <i>loadings</i> (B) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização negativo e avaliando o tempo de processamento de 1 hora.....	50
Figura 16	- Gráfico de <i>scores</i> de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (A) e o gráfico de <i>loadings</i> (B) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização positivo e avaliando o tempo de processamento de 1 hora.....	52
Figura 17	- Gráfico de <i>scores</i> de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (A) e o gráfico de <i>loadings</i> (B) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização negativo e avaliando o tempo de processamento de 16 horas.....	54
Figura 18	- Gráfico de <i>scores</i> de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (A) e o gráfico de <i>loadings</i> (B) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização positivo e avaliando o tempo de processamento de 16 horas.....	56
Figura 19	- Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.....	59
Figura 20	- Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.....	60
Figura 21	- Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.....	61
Figura 22	- Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.....	62
Figura 23	- Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativo após 1 h (A) e 16 h (B) de processamento.....	66
Figura 24	- Gráfico de <i>scores</i> de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (A) e o gráfico de <i>loadings</i> (B) dos sistemas	

de coordenadas para os extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativo e avaliando o tempo de processamento de 1 hora..... 69

Figura 25 - Gráfico de *scores* de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (A) e o gráfico de *loadings* (B) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativo e avaliando o tempo de processamento de 16 horas..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Aplicação de extração assistida em ultrassom na obtenção de bioprodutos em batata e cebola.....	19
Tabela 2	- Conteúdo dos principais nutrientes e vitaminas em cebola (<i>Allium cepa</i>) por 100 g de porção comestível.....	29
Tabela 3	- Tentativa de identificação de metabólitos via UPLC-qTOF-MS ^E presentes em extrato de casca de batata utilizando pré-tratamento em ultrassom.....	43
Tabela 4	- Concentração de ácido cafeico obtido durante extração em 25 kHz de frequência por 1 hora em maceração dinâmica.....	47
Tabela 5	- Tentativa de identificação de metabólitos via UPLC-qTOF-MS ^E presentes em extrato de casca de cebola utilizando pré-tratamento em ultrassom.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPLC	High performance liquid chromatography
UPLC-QToF-MS _E	Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry
LC/MS	liquid chromatography / mass spectrum
PCA	principal component analysis
ASCII	American Standard Code

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Extração assistida por ultrassom.....	15
2.2	Batata.....	21
2.2.1	<i>Botânica</i>	21
2.2.2	<i>Características físico-químicas</i>	22
2.2.3	<i>Agronegócio</i>	23
2.2.4	<i>Resíduo: casca de batata</i>	25
2.3	Batata.....	26
2.3.1	<i>Botânica</i>	26
2.3.2	<i>Características físico-químicas</i>	27
2.3.3	<i>Agronegócio</i>	29
2.3.4	<i>Resíduo: casca de cebola</i>	30
3	MATERIAL E MÉTODO.....	33
3.1	Materia-prima.....	33
3.2	Obtenção de amostras.....	33
3.3	Extração de compostos fenólicos.....	33
3.3.1	<i>Processo de extração</i>	33
3.4	Análises cromatográficas.....	34
3.4.1	<i>Quantificação de ácidos fenólicos</i>	34
3.4.2	<i>Análises no UPLC-QToF-MS_E</i>	35
3.5	Análise quimiométrica.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Resíduos de casca de batata.....	37
4.1.1	<i>Identificação dos compostos</i>	37
4.1.2	<i>Quantificação dos compostos</i>	45
4.1.3	<i>Análise quimiométrica</i>	47
4.2	Resíduos de casca de cebola.....	57
4.2.1	<i>Identificação dos compostos</i>	57
4.2.2	<i>Análise quimiométrica</i>	66
5	CONCLUSÃO	72
	REFERÊNCIAS	73
	ANEXO A – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE BATATA APÓS 1 HORA DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO	

USANDO MODO DE IONIZAÇÃO NEGATIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	80
ANEXO B – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE BATATA APÓS 16 HORAS DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO NEGATIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	81
ANEXO C – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE BATATA APÓS 1 HORA DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO POSITIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	82
ANEXO D – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE BATATA APÓS 16 HORAS DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO POSITIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	83
ANEXO E – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE CEBOLA APÓS 1 HORA DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO NEGATIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	84
ANEXO F – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE CEBOLA APÓS 16 HORAS DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO NEGATIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	85
ANEXO E – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE CEBOLA APÓS 1 HORA DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO POSITIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25 KHZ, (C) DE 33 KHZ.....	86
ANEXO E – CROMATOGRAMAS CORRESPONDENTE AO EXTRATO DE CASCA DE CEBOLA APÓS 16 HORAS DE EXTRAÇÃO EM MACERAÇÃO USANDO MODO DE IONIZAÇÃO POSITIVO:(A) CONTROLE SEM PRÉ-	

**TRATAMENTO, (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM ULTRASSOM DE 25
KHZ, (C) DE 33 KHZ..... 87**

1 INTRODUÇÃO

A extração foi usada provavelmente desde a descoberta do fogo, egípcios e fenícios, judeus e árabes, indianos e chineses, gregos e romanos e até mesmo maias e astecas, todos possuíam processos inovadores de extração e destilação, usados para perfumes, cosméticos ou alimentos. Hoje em dia, não podemos encontrar uma linha de produção nos setores alimentícios, farmacêutico, cosmético, nutracêutico ou de bioenergia que não utilize processo de extração como maceração, extração por solvente, vapor, hidro destilação ou prensagem a frio (CHEMAT et al 2017).

Com o aumento dos custos de energia e o esforço para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, as indústrias de alimentos e químicas são desafiadas a encontrar novas tecnologias para reduzir o consumo de energia, atender os requisitos legais de emissões, segurança e controle de produto/processo e para redução de custos e aumento de qualidade, bem como funcionalidade (CHEMAT et al. 2017; CHEMAT et al. 2015).

Em comparação com os métodos tradicionais de extração por solventes, a técnica de extração assistida por ultrassom é rápida, simples e altamente eficaz, e utiliza menos energia e solvente (JARBAR et al. 2015). Por ser um dispositivo de sonicação, é economicamente barato e seu procedimento de trabalho é muito mais seguro do que os métodos tradicionais de extração (HOSSAIN et al. 2012; JARBAR et al. 2015).

O mecanismo de extração assistida em ultrassom envolve eficácias mecânicas e de cavitação que podem melhorar a transferência de massa através da membrana celular e resultar na quebra da parede celular e na redução do tamanho das partículas (HOSSAIN et al. 2015).

Aproximadamente 700 milhões de toneladas de resíduos agrícolas são gerados anualmente (PAWELCZYK, 2005). A perda total de alimentos produzida por agregados familiares, indústria alimentar, restaurantes ou ao longo da cadeia de distribuição de produtos alimentares agrícolas (que surgem devido a danos ou derrame durante a colheita) representaram cerca de 89 mil milhões de toneladas em 2006. Globalmente cerca de um terço dos alimentos produzidos é desperdiçado a cada ano em toda a cadeia de valor, dos agricultores aos consumidores. Segundo a

FAO, isso equivale a cerca de 1,3 bilhão de toneladas por ano ocasionando problemas ambientais e econômicos (FRITSCH et al 2017).

Os resíduos gerados podem ser potencialmente melhorados em outros processos de produção e podem ser usados como fonte de compostos bioativos, como carotenoides, compostos fenólicos ou óleos essenciais (BAIANO, 2014; GÓMEZ-CARAVACA, 2014). Os compostos extraídos podem ser utilizados como ingredientes funcionais ou aditivos na indústria de alimentos devido às suas propriedades benéficas à saúde, atividades antioxidantes e antimicrobianas (FRITSCH et al 2017).

O objetivo geral deste trabalho consiste em analisar a influência do processo de extração assistida em ultrassom no processo de maceração dinâmica, entende-se como maceração dinâmica uma operação física que consiste em retirar ou extrair de uma amostra substâncias consideradas princípios ativos, para extração de compostos bioativos presentes em resíduos de casca de batata e em casca de cebola. Os objetivos específicos consistem em:

- Avaliar o efeito do ultrassom no processo de maceração dinâmica para extração de glicoalcalóides e fenólicos presentes na casca da batata.
- Avaliar o efeito do ultrassom no processo de maceração dinâmica para extração de fenólicos presentes na casca de cebola.
- Utilizar técnicas analíticas de UPLC e espectrometria de massas (MS) na identificação dos compostos.
- Realizar análise quimiométrica nos dados obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Extração Assistida por Ultrassom

A necessidade de extração eficaz de componentes biologicamente ativos, sem qualquer perda de atividades e de elevada pureza, resultou no desenvolvimento de novos processos de extração. Diferentes processos mecânicos e químicos, tais como extração com solventes, destilação a vapor, processo por pulso de campo elétrico, processo de alta pressão são utilizados para extração de produtos a partir de materiais vegetais. A seleção do método para extrair componentes ativos com o máximo de rendimento e grau de pureza elevada, depende principalmente da natureza dos compostos, da estabilidade térmica e da natureza da matéria-prima a ser processada (SHIRSATH et al., 2012).

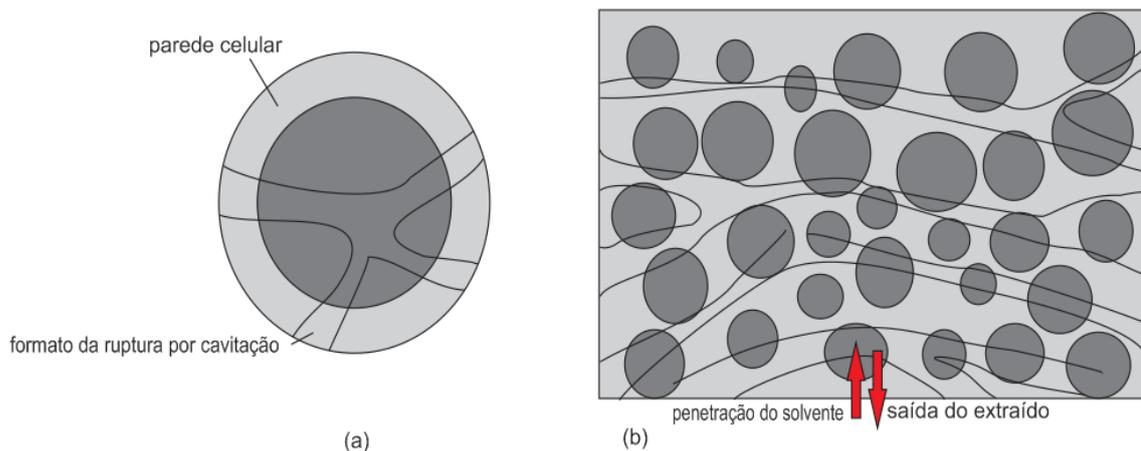
A extração assistida por ultrassom é uma das técnicas utilizadas para extração de compostos, essa técnica consiste em um efeito mecânico permitindo uma melhor penetração do solvente na matriz da amostra, aumentando a superfície de contato entre a fase sólida e líquida, como resultado o soluto se difunde rapidamente a partir da fase de sólido para o solvente. Entre as técnicas de extração, a extração assistida por ultrassom é uma técnica de baixo custo, e uma alternativa eficiente em relação ao meio ambiente e ao tempo de extração quando comparado com técnicas convencionais (HOSSAIN et al., 2014).

A eficácia de extração usando o ultrassom tem sido atribuída à propagação das ondas de pressão resultante da cavitação do solvente (SHIRSATH et al., 2012). A medida que a onda sonora viaja, ela sofre ciclos de compressão que só tem efeitos destrutivos no meio quando é originada de frequências entre 20 e 100 kHz (McDONNELL & TIWARI, 2017; LEONG et al 2011). O mecanismo de extração é geralmente atribuído à mecânica, a cavitação e os efeitos térmicos resultante da ruptura das paredes das células, da redução de tamanho das partículas, da transferência de massa através das membranas celulares, das forças de cisalhamento e dos microjatos (SHIRSATH et al., 2012). A extração em ultrassom não atua com um único mecanismo, mas através de mecanismos independentes ou combinados entre fragmentação, erosão, capilaridade, de texturação e sonoporação (CHEMAT et al., 2017; TOMA et al., 2001).

A frequência é o fator determinante para o tamanho da bolha e sua estabilidade. O tempo de crescimento de bolhas, a uma frequência de 1 MHz, durante

o ciclo é de cerca de $0,5 \mu\text{s}$ o que é muito curto para causar cavitação. Por outro lado, em frequência de cerca de 20 kHz, a microbolha tem cerca de $25 \mu\text{s}$ para crescer devido a ciclos mais longos, o que pode levar a bolhas mais estáveis (McDONNELL & TIWARI, 2017; CRUM, 1995). A implosão de bolhas de cavitação gera micro-turbulência, colisões de alta velocidade entre as partículas e difusão interna. Devido ao espaço limitado para as bolhas se expandirem, a maioria entra em colapso assimétrico resultando em correntes de circulação significativa de líquido, juntamente com intensa turbulência. O mecanismo de ruptura da parede celular está representado na Figura 1 (SHIRSATH et al., 2012).

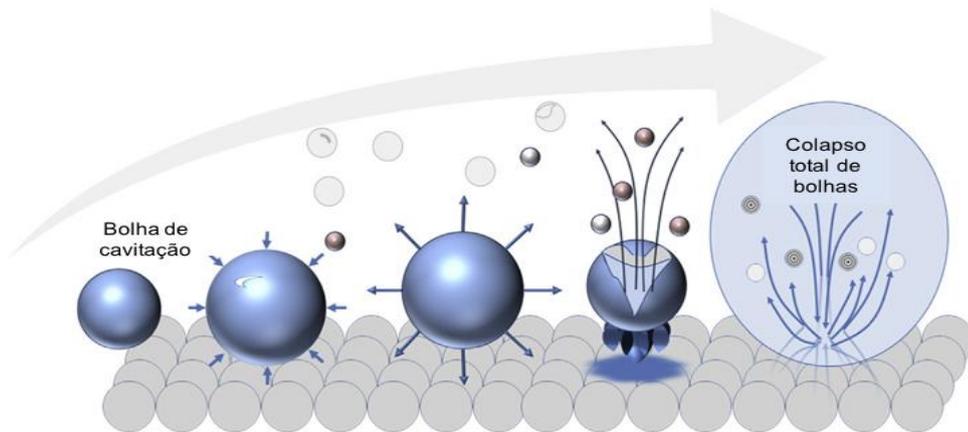
Figura 1 – Representação de ruptura da parede celular devido à cavitação (a). Difusão do solvente dentro da estrutura celular (b).



Fonte: Adaptado de SHIRSATH et al., 2012.

Existem dois tipos de cavitação: cavitação estável (não-inercial) e cavitação transitória (inercial). Embora ambos os tipos de bolhas possam induzir mudanças no meio, é a cavitação inercial a responsável por acelerar as reações e os processos de extração (TIWARI, 2015). A implosão inercial (**Error! Reference source not found.**) resulta em mudanças localizadas de temperatura e pressão de 5000 K e 200 bar, respectivamente (TIWARI, 2015; KUIJPERS et al 2002).

Figura 2 - Processo de implosão da bolha tipo inercial.



Fonte: Adaptado de McDONNELL & TIWARI, 2017.

Entre os vários tipos de ultrassom atualmente disponíveis, o ultrassom de banho e de sonda são os mais usados. Ambos os sistemas são baseados em um transdutor eletromagnético, isto é, dispositivo capaz de converter energia elétrica ou mecânica em som de alta frequência, como uma fonte de energia de ultrassom. O ultrassom tipo sonda possui uma capacidade de extração, aproximadamente, 100 vezes maior do que o tipo banho. Essa capacidade de extração é devido à energia ultrassônica ser introduzida diretamente na matriz e não no meio líquido como ocorre no sistema de banho (BENDICHO & LAVILLA, 2000). Devido à sonicação direta, é conveniente resfriar o sistema de extração, pois, a absorção de energia ultrassônica gera um aumento de temperatura, o que pode resultar na degradação de substâncias (SHIRSATH et al., 2012).

Assim como a temperatura de extração, outros parâmetros devem ser analisados quando se utiliza o ultrassom. A frequência utilizada geralmente nos banhos de ultrassom encontra-se entre 20 e 40 kHz (CAPOTE & CASTRO, 2007). Frequências baixas como as de 20 kHz são eficazes para a extração de compostos de origem vegetal, sendo predominantes os efeitos físicos gerados pela cavitação (CAVALHEIRO, 2013). As bolhas formadas em baixas frequências são maiores que as formadas em altas frequências, e implodem de maneira mais violenta, sendo conseqüentemente mais eficientes nos processos de extração (ESCALAPEZ et al., 2011). A cavitação também pode ser influenciada por fatores como: intensidade de sonicação, presença de gases, tamanho de partículas, viscosidade entre outras. Por isso, deve-se otimizar as condições utilizadas no processo de extração assistida por

ultrassom, tendo o devido cuidado em observar a influência dos fatores citados no rendimento final do processo (CAVALHEIRO, 2013).

Tempo de extração mais curtos, consumo reduzido de solventes orgânicos, economia de energia e outros custos foram as principais tarefas perseguidas pelas indústrias químicas e de alimentos. Impulsionados por essas metas, os avanços na extração assistida por ultrassom resultaram em várias técnicas inovadoras, como extração de Soxhlet assistida por ultrassom, destilação de Clevenger assistida por ultrassom, extração assistida por ultrassom contínua e combinação de ultrassom com outras técnicas, como micro-ondas, extrusão e extração com fluido supercrítico (CHEMAT et al 2017).

Jerman et al. (2010) efetuaram extração de compostos fenólicos em azeitonas onde verificaram a influência do tempo e temperatura no processo utilizando sonda ultrassônica. Com o objetivo de otimizar o processo de extração, eles obtiveram uma elevada concentração de oleuropeína, equivalente a $14,161 \pm 1,138 \text{ mg.g}^{-1}$, durante 20 minutos de extração, em uma temperatura de 40°C. Khan et al. (2010) estudaram que a potência e a temperatura são os principais fatores que influenciaram na otimização do processo de extração de compostos fenólicos da casca da laranja e que a condição ideal para um bom rendimento destes compostos foi de uma potência de 80%, a potência máxima do ultrassom era de 150 W, e temperatura de 40°C utilizando etanol como solvente.

A extração de compostos polares e apolares da *Heterotheca inuloides* Cass foi realizada por Ricárdez et al. (2011) com o objetivo de otimizar parâmetros como amplitude, tempo de extração, temperatura, posição de sonda, proporção entre amostra/solvente e concentração de solvente. Outros autores que também avaliaram esses parâmetros foram Ávila et al. (2007) que utilizaram ultrassom em sonda para extrair compostos triterpênicos das folhas de oliveiras e Serradilla et al. (2007), que extraíram a fração polar e apolar de amostras de sementes de plantas (sementes de uva e de *Quercus ilex*). Esses autores mostraram que tanto a amplitude (10% a 50%) quanto à posição em que a sonda era localizada no interior da amostra não afetaram a extração dos compostos desejados.

Frutas e hortaliças são frequentemente utilizadas para extração de várias moléculas de interesse, como antioxidantes, pigmentos, lipídios, fitoquímicos e aromas destinados a aplicações diretas ou indiretas nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Frutas e vegetais contêm uma ampla gama de metabólitos

secundários na polpa, casca e sementes (CHEMAT et al. 2017). A Tabela 1 apresenta algumas aplicações do uso de ultrassom para a extração de diferentes tipos de compostos em batata, cebola e cogumelo.

Tabela 1 – Aplicação de extração assistida em ultrassom na obtenção de bioprodutos em batata e cebola.

Matrix	Extração	Tipo de processamento	Condições experimentais	Referências
Batata	Polifenóis	Banho ultrassônico (33, 42 e 45 kHz; 100 W)	t = 30, 60, 180, 360 e 900 min (1:10 m/v) MeOH 80%	KUMAKI et al. 2017
	Fenólicos	Banho ultrassônico (40 kHz)		LANEX e HAOUA et al. 2017
	Polifenóis	Banho ultrassônico (45 kHz; 178 W)	t = 10, 25 e 40 min (1:10 m/v) EtOH 80%	ZHU et al. 2017
	Polifenóis	Banho ultrassônico (40 kHz; 400 W)	t = 80 min (60% v/v) Polietilenoglicol	HUANG et al. 2019
	Antioxidantes	Ultrassom de sonda	t = 15 min	SHABANA et al. 2019
	Antocianinas	contracorrente ultrassônico (59 kHz; 2200 W)	t = 120 min (1:8 m/v) EtOH 60%	JIANG et al. 2019
Cebola	Quercetina	Banho ultrassônico (40 kHz; 469 W)	t = 35 min m = 0,5 g amostra EtOH 59%	JANG et al. 2013

Flavonoides totais, fenólicos totais e quercetina	Ultrassom de sonda (20 kHz)	t = 1, 3 e 5 min água a 70°C	REN et al. 2018
Quercetina	Banho ultrassônico (42 kHz; 135 W)	t = 20, 40 e 60 min água	KUMAR et al. 2014
Flavonoides	Ultrassom (700 W)	t = 30 min Etanol	ZHANG et al. 2016
Corantes	Banho ultrassônico (27 – 30 kHz)	EtOH : água (80:20, 60:40, 50:50, 30:70 v/v)	TIWARI et al. 2009
Polifenóis e Pigmentos	Banho ultrassônico (37 kHz; 140 W)	t = 60 min glicerol 90%	KATSAMPA et al. 2015
Polissacarídeo	Banho ultrassônico (20 kHz; 30 – 240W)	t = 20 min (1:20 m/v) Água a 50°C	CUI et al. 2018
Polissacarídeo	Banho ultrassônico (24 kHz; 400 W)	t = 3, 5, 10 e 15 min (1:10 m/v) água destilada	AGUILLO-AGUAYO et al. 2017
Fenólicos	Banho ultrassônico (28 kHz)	t = 11 min EtOH : H ₂ O (57,38%)	XU et al. 2016

Fonte: Própria

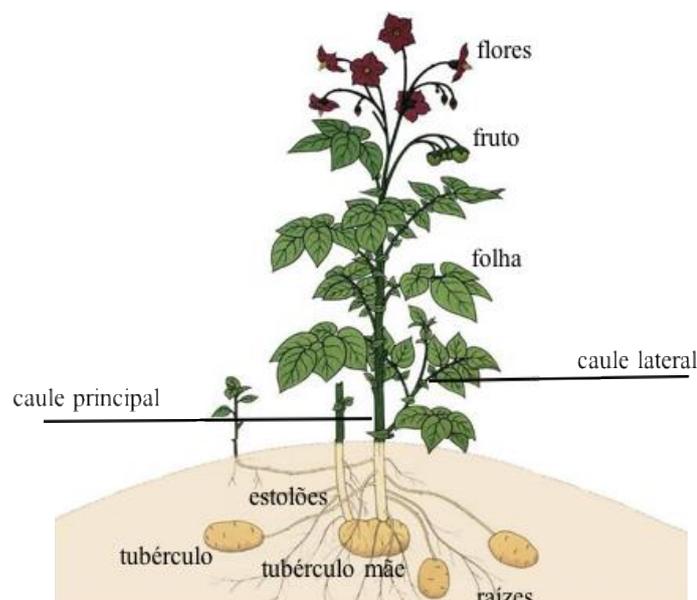
2.2 Batata

2.2.1 Botânica

É uma planta dicotiledônea, da família *Solanaceae*, do gênero *Solanum*, da espécie *Solanum tuberosum* L. Existem mais de 2000 espécies de batatas, destas cerca de 160 produzem tubérculos, como a batata também é chamada. Apenas 20 espécies de batatas são cultivadas, muitas espécies são silvestres e de grande importância nos programas de melhoramento (EMBRAPA, 2015).

A planta cresce até 100 cm por ano de altura e produz um tubérculo tão rico em amido que é considerado a quarta cultura alimentar mais importante do mundo, após o milho, o trigo e o arroz. A medida que a planta cresce, a fabricação de amido é transferida para as extremidades de suas hastes subterrâneas (ou estolões). As hastes engrossam para formar alguns ou até 20 tubérculos próximo a superfície do solo. O número de tubérculos que atingem a maturidade depende da umidade disponível e dos nutrientes do solo. Os tubérculos podem variar em forma e tamanho e geralmente pesam em torno de 300 g cada (FAO, 2008). A **Error! Reference source not found.** mostra a estrutura botânica de uma planta de batata (*Solanum tuberosum* L.).

Figura 3 - Estrutura botânica de uma planta de batata (*Solanum tuberosum* L.).



Fonte: Adaptado de Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO (2008). Disponível em www.fao.org/potato-2008/en/potato/index.html Acesso em 31 de julho de 2017.

As batatas são cultivadas em vários climas e diversos tipos de solo e os tubérculos possuem um alto teor de carboidratos, potássio, cobre, ferro, manganês, fósforo, tiamina, niacina, piridoxina, fibra dietética, proteínas de alta qualidade e vitamina C (MICHALSKA *et al.*, 2016; CHUNG *et al.*, 2016). Os tubérculos de batata também contêm vários tipos de fitonutrientes (carotenoides, compostos fenólicos e flavonoide) que são associados a vários benefícios para a promoção da saúde, incluindo atividades antioxidantes, anticancerígenas, antitumorais e citotóxicas (CHUNG *et al.*, 2016).

A qualidade da batata é dependente da sua propensão para germinar (FOUKARAKI *et al.*, 2016). Entre as diferentes variedades, aquelas com casca e cerne colorida merecem uma atenção especial por apresentarem quase o dobro de concentração de compostos fenólicos em comparação com cultivares de cor branca ou amarela (MICHALSKA *et al.*, 2016).

Estudos recentes mostraram que o consumo de batata cozida com casca melhora o metabolismo lipídico. As batatas com pigmentação amarelo-laranja geralmente têm altos teores de carotenoides, tais como a luteína, zeaxantina, violaxantina e anteraxantina (AL-HEN *et al.*, 2012). Por sua vez, a aparência roxo-azulada característica da espécie *Solanum tuberosum* L, é consequência do alto teor de antocianinas os quais desempenham um papel importante como antioxidante, conhecido pela sua capacidade de sequestrar radicais livres de forma eficiente, o qual, se presentes a níveis mais elevados no corpo humano, aumenta o risco de ocorrência de distúrbios crônicos e neurológicos. Assim o consumo regular de batatas da espécie *Solanum tuberosum* L pode ter um efeito de promoção da saúde significativa (MICHALSKA *et al.*, 2016).

2.2.2 Características físico-químicas

A batata é composta de 80% de água, 16% de carboidrato, principalmente amido que, em suas diferentes formas, são absorvidos pelo organismo como glicose,

após hidrólise enzimática. De 1% a 2% constitui-se de fibra, concentrada na casca, e entre 0,1% a 0,7% de açúcares simples, como glicose, frutose e sacarose (EMBRAPA, 2015). Na base do peso seco, o teor de proteína é semelhante ao dos cereais e é muito alto em comparação com outras raízes e tubérculos. A batata tem pouca gordura, é rica em vários nutrientes, especialmente a vitamina C que quando ingerida com a pele, uma única batata de tamanho médio de 150 g fornece quase metade do requisito adulto diário (100 mg). A batata é uma fonte moderada de ferro e seu alto teor de vitamina C promove a absorção de ferro. É uma boa fonte de vitaminas B1, B3 e B6 e minerais como potássio, fósforo e magnésio, e contém ácido fólico, ácido pantotênico e riboflavina. As batatas também contêm antioxidantes dietéticos, que podem desempenhar um papel na prevenção de doenças relacionadas ao envelhecimento e fibra dietética, que beneficia a saúde (KEIJBETS, 2008).

Os ácidos fenólicos são os principais compostos fenólicos presentes nas batatas, apresentando atividades antibacterianas e antioxidantes. Esses compostos são promissores para aplicação como conservantes em alimentos e materiais de embalagens. O ácido clorogênico constitui 90% dos compostos fenólicos em casca de batata. O ácido clorogênico existe na forma de três isômeros principais, que inclui ácido clorogênico (ácido-5-O-cafeoilquinico), ácido neoplorogênico (ácido 3-O-cafeoilquinico) e ácido criptoclorogênico (ácido 4-O-cafeoilquinico) (MALDONADO *et al.*, 2014).

2.2.3 Agronegócio

A produção de batata em países desenvolvidos, especialmente na Europa e Comunidade dos Estados Independentes, diminuiu em média 1% ao ano nos últimos 20 anos. No entanto, a produção nos países em desenvolvimento expandiu-se a uma taxa média de 5% ao ano. Os países asiáticos, particularmente a China e a Índia, alimentaram esse crescimento. Em todo o mundo, aproximadamente 341 milhões de toneladas de batatas são produzidas todo ano em cerca de 49 milhões de acres. A China é o maior produtor, com o cultivo anual ente 66 e 71 toneladas. Outros grandes produtores são a Rússia, a Índia, a Polônia, a Ucrânia, a Alemanha, a Holanda e a Bielorrússia (FAO, 2008).

Uma percentagem significativa da produção de batata é processada para produzir uma gama de produtos de consumo (AL-WESHAYH *et al.*, 2013). A transformação da batata é altamente industrializada, tecnologicamente avançada e muito orientada para o mercado. A produção de produtos de batata de valor agregado aumentou para satisfazer a demanda de consumidores de alimentos de conveniência, enquanto o consumo de batata fresca está diminuindo continuamente (MALDONADO *et al.*, 2014). A qualidade de seus produtos e o sucesso econômico desta indústria dependem severamente da matéria-prima disponível. Isso significa que a disponibilidade de cultivares adequados, o rendimento de batata, a qualidade em vários de seus aspectos durante a estação de crescimento e o bom desempenho pós-colheita são de extrema importância para a indústria de processamento (KEIJETS, 2008).

No Brasil a industrialização da batata cresceu a partir da década de 1990, primeiramente para a fabricação de batata frita na forma de rodelas (chips), posteriormente na forma de batata palha. Em 2006, foi estabelecida a industrialização, em escala, da batata na forma de palitos pré-fritos congelados visando diminuir a importação, que em 2010 foi de aproximadamente 200 mil toneladas. Em 2011 a batata industrializada atingiu 30% do produto consumido (LUVIELMO *et al.*, 2015). A produção de batata no Brasil no ano de 2016 foi de 3.934.288 toneladas (IBGE, 2017). O crescimento do consumo de produtos industrializados no Brasil tem sido limitado quase que exclusivamente pela não disponibilidade de matérias-primas adequadas à industrialização (FREITAS *et al.*, 2006).

A China tem uma indústria de transformação em rápido desenvolvimento com pelo menos duas fábricas modernas de frituras, 20 plantas industriais de batata fritas, além de instalações para processamento de amido de batata. As instalações chinesas utilizam cerca de 1,26 milhões de toneladas de batata por ano. Processamento industrial de batata gera grandes quantidades de casca como subproduto ocasionando problemas ambientais, de eliminação e de saneamento (BROWN, 2004).

2.2.4 Resíduo: casca de batata

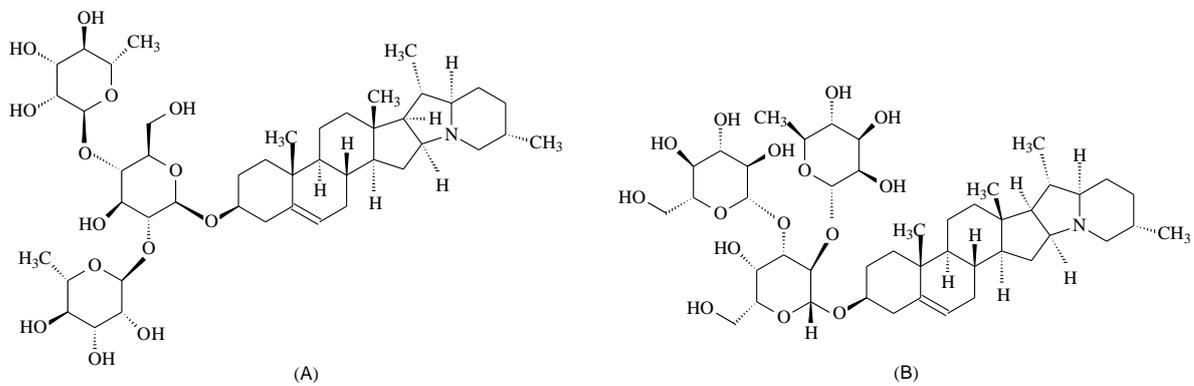
As indústrias de processamento de alimentos, particularmente as indústrias de manufatura de batata, gera um enorme volume de casca de batata como subproduto. O processamento industrial gera anualmente entre 70 e 140 mil toneladas de cascas. Este subproduto geralmente é descartado causando preocupação ambiental ou usado como alimentação animal de baixo valor. Esta enorme quantidade de resíduos oferece um potencial econômico significativo para uso criativo que não seja alimento para animais ou fertilizantes. Além disso, a casca da batata descartada representa um grave problema para a indústria uma vez que as cascas úmidas são propensas à deterioração microbiana (HOSSAIN *et al.*, 2014).

Embora consideradas resíduos, casca de batata também contém componentes valiosos, os fenólicos e os glicoalcaloides são particularmente interessantes porque são adequados para aplicação nas indústrias alimentar e farmacêutica após extração e purificação (MADER *et al.*, 2009), além de ser uma rica fonte de compostos polifenólicos com propriedades antioxidantes (AL-WESHAHY *et al.*, 2013). Ácido gálico, ácido caféico e ácido protocatequínico também estão presentes, mas em baixas quantidades (SAMARIN *et al.* 2012). A principal porção da casca da batata é composta de matéria insolúvel em álcool, com um teor de fibra dietética de aproximadamente 40%. O teor de amido presente na casca depende do processo de descamação. Enquanto a casca removida após cozimento pode conter 28% do amido presente no tubérculo, as cascas removidas por abrasão podem conter até duas vezes o teor de amido (51%), uma vez que mais cerne de batata é removido durante o processo (SCHIEBER *et al.*, 2009). A utilização da casca de batata como ingrediente funcional depende em grande parte da estabilidade dos antioxidantes contidos na casca durante o armazenamento, poucos trabalhos têm sido relatados relativos a estabilidade de compostos polifenólicos em casca de batata após armazenamento (KANATT *et al.*, 2005).

Glicoalcaloides são esteroides de plantas que contêm nitrogênio e uma porção de açúcar ligada à posição 3-OH, sendo α -chaconina e α -solanina os principais alcaloides encontrados em batatas, principalmente na casca, e são adequados para utilização na indústria farmacêutica (Figura 4). A aglicona solanidina é um intermediário para a síntese de hormônios, como progesterona e derivados de

cortisona. Adicionalmente os glicoalcaloides e suas agliconas demonstraram possuir propriedades antialérgicas, antipiréticas, anti-inflamatórias, hiperglicêmicas e antibióticas. No entanto, elas são tóxicas para os seres humanos e devem estar ausentes em produtos de batata ou extratos de batata utilizados para as aplicações alimentares. Para as batatas frescas, um máximo de 200 mg de glicoalcaloides por quilograma é aceitável para o consumo humano (FRIEDMAN, 2006), valores de consumo superiores podem causar algum desconforto por causa da inibição da colinesterase, teratogenicidade, inflamação intestinal e náusea (King & Slavin, 2013).

Figura 4 - Estrutura química da (A) α -chaconina e (B) α -solanina.



Fonte: Própria.

2.3 Cebola

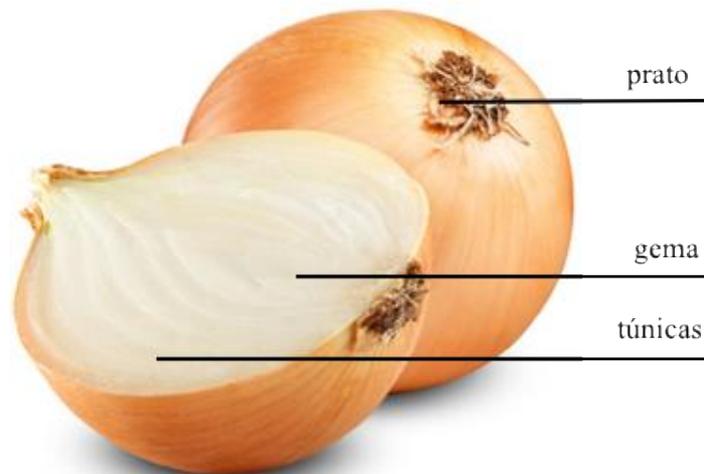
2.3.1 Botânica

Plantas da espécie *Allium* são amplamente utilizados como aromatizantes alimentares e apreciados ao longo dos anos não apenas pelo sabor e cheiro característico, mas também como fontes de compostos benéficos tais como alicinas e seus derivados ou flavonoides glicosídeos (BONACCORSI *et al.*, 2008). A cebola (*Allium cepa*) é uma planta herbácea da família *Alliaceae*, intimamente relacionada ao alho (*Allium sativum*) sendo uma especiaria de uso comum em preparações alimentares diárias na maioria das cozinhas. Sendo um dos vegetais mais consumidos no mundo, classificados de acordo com sua cor em amarelo, vermelho e branco e com base no seu sabor doce e não doce (SHAHIDI & NACZK, 2004; ALBISHI *et al.*, 2013). O seu consumo promove alguns benefícios à saúde como atividade antiviral, atividade

antimicrobiana e atividade anticarcinogênica, sendo atribuídos estes benefícios aos componentes bioativos como compostos organossulfureto, peptídeos, proteínas e flavonoides (KUMAR *et al.*, 2015).

No desenvolvimento da planta, as folhas, que podem ser cerosas ou não, apresentam disposição alterada, formando duas fileiras ao longo do caule. As bainhas foliares, nas quais as folhas se inserem, projetam-se acima da superfície do solo e formam uma estrutura firme, comumente chamada de caule, mas que na realidade, é pseudocaule. O caule verdadeiro está localizado abaixo da superfície do solo e é composto por um disco achatado (prato), situado na extremidade inferior do bulbo (FIGURA 5), que emitem raízes fasciculadas, pouco ramificadas, com maior concentração nos primeiros 30 cm do solo, mas que podem alcançar 60 cm de profundidade. De forma geral, as raízes raramente alcançam 25 cm de profundidade, sendo que lateralmente não superam a 15 cm (EMBRAPA, 2007).

Figura 5 - Detalhe do bulbo tunicado de *Allium cepa* L., demonstrando a região do prato na porção inferior, e as gemas na porção superior.



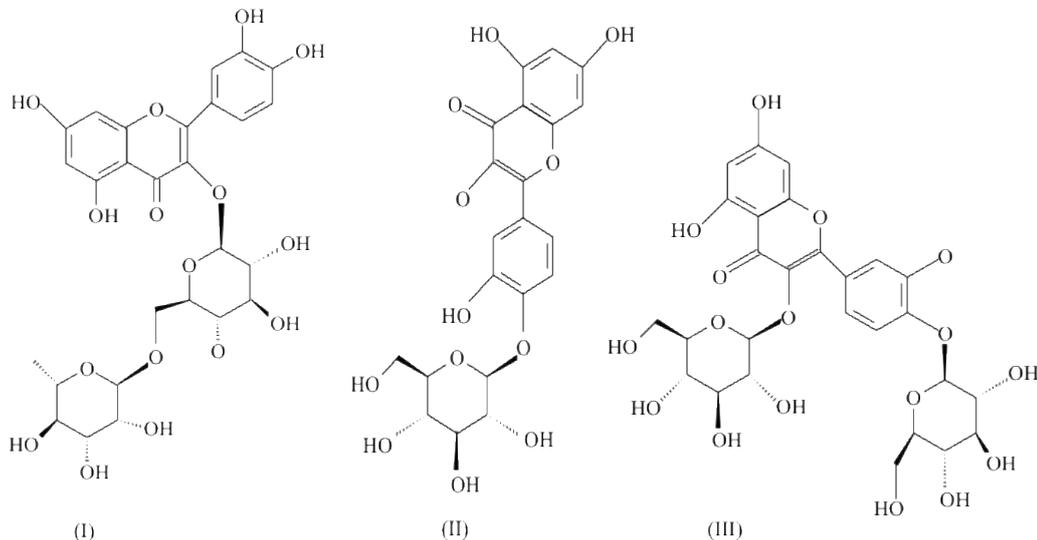
Fonte: Adaptado de Embrapa (2007).

2.3.2 Características físico-químicas

Sendo constituída de aproximadamente 89% de água, 1,7% de fibra, 1,1% de proteína e 0,02% de flavonoides com base em peso fresco (KUMAR *et al.*, 2015). As cebolas são rica fonte de flavonoides e a principal fonte de polifenóis na ingestão diária de alimentos (SAMPSON *et al.*, 2002). O teor de polifenóis varia em diferentes

partes da planta e entre variedades devido aos fatores genéticos, fatores ambientais e culturais, bem como o tempo de colheita, processamento e armazenamento (SOLTOFT *et al.*, 2009). Os flavonoides são um grupo grande e diversificado de compostos polifenólicos com efeitos antioxidantes. Houve várias investigações sobre flavonoides em cebola, tais como quercetina-3-O-rutinosídeo, quercetina 4-O- β -glicosídeo e quercetina 3,4-O- β -diglicosídeo, que representa cerca de 80% dos flavonoides totais presentes na cebola (FIGURA 6) (BONACCORSI *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2016).

Figura 6 - Estruturas dos flavonóis: (I) quercetina-3-O-rutinosídeo, (II) quercetina 4-O- β -glicosídeo e (III) quercetina 3,4-O- β -diglicosídeo.



Fonte: Própria.

As antocianinas estão presentes na cebola, determinando sua coloração, e junto com outros flavonoides, antioxidantes naturais, tem propriedades anti-inflamatórias (ZHANG *et al.*, 2016). A pesquisa de antocianinas em cebola adquiriu muitas realizações significativas e cerca de 10 tipos de antocianinas foram previamente identificados, incluindo as quatro principais (3-(3''-glucosil-6-malonilglicosídico), 3-(6''-malonilglicosídico), 3-(3''-glicosilglicosídico) e 3-glicosídico de cianidina e outros seis pigmentos de antocianinas menores (ZHANG *et al.*, 2016; PEREZ *et al.*, 2014). Na **Error! Reference source not found.** podemos observar os principais constituintes nutricionais presente na cebola.

Tabela 2 - Conteúdo dos principais nutrientes e vitaminas em cebola (*Allium cepa*) por 100 g de porção comestível.

Principais Nutrientes	Quantidade
Água (%)	87
Calorias	48
Proteína (g)	1,5
Gordura	Traços
Carboidrato (g)	11
Fibra (g)	0,5
Cálcio (g)	30
Fósforo (mg)	-
Ferro (mg)	0,5
Vitaminas	
β -caroteno equiv. (μ g)	Traço
Tiamina (mg)	0,04
Riboflavina (mg)	0,02
Niacina (mg)	0,3
Ácido Ascórbico (mg)	10

Fonte: Adaptado de FAO (2003).

2.3.3 Agronegócio

As cebolas são culturas vegetais importantes em várias partes do mundo. Segundo o boletim da Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (2015), a produção mundial de cebola no ano de 2013 foi de 85,7 milhões de toneladas. Os dois maiores produtores mundiais são a China (26%) e a Índia (22%), juntos esses países produziram 48% da produção mundial. O Brasil produziu 1,54 milhão de toneladas, o que representa cerca de 2% da produção mundial sendo o 10º maior produtor mundial.

Entre os anos de 2000 e 2009 o aumento da produção mundial de cebola foi principalmente em função da área cultivada, que aumentou em 30%, passando de 2.832.292 hectares para 3.691.855 hectares. As exportações mundiais totalizaram 2,18 bilhões de dólares no ano de 2008, resultantes do comércio de 6,1 milhões de toneladas, enquanto as importações totalizaram 2,22 bilhões de dólares, resultante do

comércio de 5,8 milhões de toneladas nesse mesmo ano. Os maiores importadores desse período foram EUA, Reino Unido, Bangladesh, Federação Russa, Alemanha, Malásia e Canadá correspondendo a 72% das importações, enquanto os maiores exportadores foram Índia, Holanda, México, EUA, China, Espanha e Argentina respondendo por quase 52% das exportações (FAO, 2011).

2.3.4 Resíduo: casca de cebola

Mais de 600 mil toneladas de resíduos de cebola se acumulam anualmente durante o processamento industrial. A sua utilização na alimentação animal ou fertilizante é restrita devido à sua composição e a sua susceptibilidade à deterioração microbiana. Assim, grandes quantidades de resíduos de processamento de cebolas são descartadas, levando à questões ambientais e custos elevados (KUHN *et al.* 2014). Em consequência de regulamentos legislativos que tratam da redução de resíduos e da gestão de resíduos, bem como uma crescente conscientização ecológica, surge a necessidade de estabelecer estratégias alternativas para a adição de valor agregado de resíduos de cebola (LAUFENBERG *et al.*, 2003).

Uma abordagem promissora da revalorização de resíduos de processamento de cebola é a recuperação de polifenóis. Estudos mostram que a parte externa da cebola (*Allium cepa* L.) contém concentrações significativas do flavonol quercetina e diferentes derivados de quercetina, como quercetina-4'-glucosídeo e quercetina-3,4'-diglucosídeo representando os constituintes principais (BENITEZ *et al.*, 2011). Devido aos seus efeitos relacionados com a saúde e as suas propriedades funcionais, os flavonóis derivados de resíduos de processamento de cebola podem ser utilizados como ingrediente alimentar biológico e natural (SCHIEBER *et al.*, 2001).

2.4 Quimiometria

Em 1971, um cientista sueco Svante Wold cunhou o termo “*Kemometri*” em sueco e em inglês é o equivalente a “*Chemometrics*”. A ciência da quimiometria pode ser brevemente descrita como a interação de certos métodos matemáticos e estatísticos em processo de medição química. Ele foi desenvolvido como

consequência da mudança nos dados obtidos com o surgimento de novas técnicas analíticas e micro processadas (KUMAR *et al* 2014; KIRALJ & FERREIRA, 2006).

O avanço da quimiometria veio no século 21 com várias empresas de desenvolvimento de software, que promoveram a intelectualização de equipamentos e ofereceram novos métodos para a construção de novos equipamentos hifenados de alta dimensão. Estes equipamentos hifenados abriu novas opções para melhoria do método analítico de dados (KUMAR *et al.* 2014).

Análise multivariada de dados envolve a análise de dados consistindo em numerosas variáveis medidas a partir de um número de amostras. O objetivo da análise de dados multivariada é determinar todas variações no estudo da matriz de dados. Assim ferramentas quimiométrica tentam encontrar as relações entre as amostras e as variáveis em um determinado conjunto de dados e convertê-las em novas variáveis latentes (KUMAR *et al.* 2014; RAMOS *et al.* 1986).

A análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*, PCA) é provavelmente a técnica estatística multivariada mais popular para processamento de dados sendo a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. Normalmente, o PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura de dados, encontrar similaridade entre as amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados (SOUZA & POPPI, 2012). Essencialmente, o PCA visa um subespaço estendido por um conjunto de bases ortogonais mútuas chamadas Componentes Principais (CPs), ao longo das quais a variação de dados pode ser preservada ao máximo. Nesse subespaço do PCA, a estrutura dos dados de entrada pode ser efetivamente capturada. Embora o PCA tenha obtido grandes sucesso, esta análise tem uma desvantagem de não poder utilizar rótulos de classe para melhorar sua capacidade de discriminação e ainda assim beneficiar as soluções para os problemas supervisionados (HUANG *et al.* 2018).

O PCA é amplamente aplicável em misturas herbáceas e biológicas e dados facilmente resolvidos usando variáveis latentes, mas também emprega a seleção de um número de componentes que é baseado na decisão humana e, portanto, leva a chances de erro. A redução de dimensão só pode ser alcançada se as variáveis originais forem correlacionadas. Se as variáveis originais não são correlacionadas, o PCA não faz nada, exceto para ordená-las de acordo com sua variância (DEPCZYNSKI *et al.* 2000).

Embora o PCA tenha obtido grandes sucessos, há uma desvantagem óbvia de não poder utilizar rótulos de classe para melhorar sua capacidade discriminativa e beneficiar ainda mais as soluções para os problemas supervisionados (JOLLIFFE, 2011; ZASS, 2006). Atualmente, existem duas maneiras comuns de resolver esse problema. A primeira é realizar outra projeção supervisionada, como a Análise Linear Discriminante (LDA) e a *Locality Preserving Projections* (LPP), no espaço da PCA (BELHUMEUR *et al.* 1997; HE *et al.* 2005). A segunda maneira é colocar o rótulo da classe no final do vetor de amostra como a dimensão adicional (CHEN, 2005). Embora muitos estudos tenham comprovado que as abordagens anteriores podem melhorar significativamente a capacidade discriminativa do PCA, essas abordagens claramente quebram as estruturas originais dos componentes. Entretanto, preservar a estrutura original dos componentes é muito importante, uma vez que os componentes são visualmente interpretáveis e representam alguns significados físicos em alguns problemas específicos. A razão pela qual os PCs são interpretáveis é principalmente devido ao fato de que cada componente é geralmente uma combinação linear de observações de entrada (variáveis) (MENG *et al.* 2012; ZOU *et al.* 2006; HUANG *et al.* 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

Foi utilizado como matérias-primas as cascas de batata (*Solanum tuberosum*) e de cebola (*Onion cerpa*), ambos foram obtidas pelo Laboratório de Extração de Bioativos do Teagasc – Ashtown Food Research Centre, Dublin, Irlanda. As cascas de batata foram adquiridas juntos as indústrias de processamento de batata da região de Dublin, as casca de cebolas foram obtidas do mercado de Dublin. A estrutura física do Teagasc foi utilizado para a obtenção das amostras, as extrações e determinação analítica foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais da Embrapa.

3.2. Obtenção das amostras

As matérias-primas foram congeladas e em seguida submetidas a um processo de secagem em *Freeze-Drying* (Frozen in Time Limited York, UK) a - 40°C e pressão de 0,0064 mbar por 48 horas. As amostras secas foram trituradas para obtenção do pó, embaladas a vácuo e mantidas a - 20°C para posteriores análises.

3.3 Extração de compostos fenólicos

3.3.1 Processo de extração

Foram realizadas extração de compostos fenólicos da casca da batata, casca da cebola e de cogumelo combinando dois métodos de extração: Extração Assistida por Ultrassom e Maceração Dinâmica. A extração ocorreu em duas etapas.

Etapa I

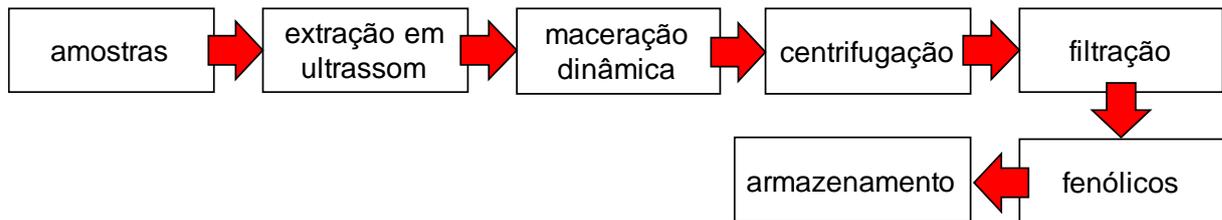
Foi pesado 1 g de cada amostra em tubo Falcon de 15 mL e adicionado 10 mL de metanol 80%. Foi utilizado metanol de grau LC/MS de marca Sigma-Aldrich para extração. As amostras foram submetidas ao processo de Extração Assistida por Ultrassom com diferentes frequências (25 kHz, 33 kHz e 45 kHz) durante 10 minutos, com exceção da amostra determinada controle que não foi submetida ao processo de ultrassom, somente ao processo da etapa II. Para as extrações com frequências de 25 kHz e 45 kHz foi utilizado um banho ultrassônico de marca Elma com potência

máxima de 550 W e de marca Jencons – PLS com potência máxima de 300 W para extrações de 33 kHz, todas as extrações ocorreram com 100% da potência dos equipamentos.

Etapa II

Após o pré-tratamento em banho ultrassom, as amostras foram submetidas à extração em maceração dinâmica. Para maceração dinâmica foi utilizado agitador de tubos de marca Heidolph Multi Reax, agitação de 1600 rpm. Sete tempos diferentes de extração foram utilizados (1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 16h e 24h). Ao término da extração as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm em centrífuga de marca Sigma de modelo 2-16 PK, filtradas e o sobrenadante armazenado para posteriores análises (Figura 9).

Figura 7 – Fluxograma do processo de extração de fenólicos em resíduos de casca de batata, casca de cebola.



Fonte: Própria

3.4 Análises cromatográficas

3.4.1 Quantificação de ácidos fenólicos

Para identificação dos compostos fenólicos presentes na casca da batata foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e acetonitrila grau LC/MS de marca Fluka Analytical. Uma alíquota de 1 mL de amostra foi concentrado em um concentrador de amostras de marca Techne a uma temperatura de 40°C e um fluxo de nitrogênio de 2,0 bar, resuspendido em acetonitrila 40%, filtrados em membranas de PVDF (*Polyvinylidene Difluoride*) com poros de 0,45 µm e armazenado em vial.

As análises cromatográficas foram realizadas em instrumento Waters 2996 Photodiode Array Detector, com sistema de bombas Waters 2424 e módulo de separação Water 2795. Uma coluna Symmetry C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm) foi usada com fluxo de 1 mL/min a uma temperatura de 25°C. Os reagentes utilizados na fase móvel consistiram de água grau HPLC de marca Sigma-Aldrich, acetonitrila grau LC/MS de marca Fluka Analytical e ácido fórmico glacial 100% de marca Merck KGaA, com a combinação de A (0,5% de ácido fórmico em água) e B (20:80 de 0,5% de ácido fórmico em água : acetonitrila pura). O gradiente foi variado linearmente a partir de 100% de A de 0 – 5 min, para 60% de A e 40% de B (v/v) de 5 – 55 min e finalmente para 100% de B a 55,01 min e mantido a 100% de B até 60 min. O comprimento de onda do DAD foi de 355 nm. A identificação dos compostos foi primeiramente baseada nos espectros de UV e injeção de padrões. Os resultados das concentrações dos compostos foram expressos em mg/100g de pó de amostra.

3.4.2 Análises no UPLC-QToF-MS_E

Foram usados o sistema XEVO™ QToF MS, (Miliford, MA, USA), e Acquity UPLC com coluna cromatográfica Waters UPLC BEH (150 x 2,1 mm, 1,7 µm). Condições cromatográficas aplicadas: temperatura da coluna 40°C, fases móveis água com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B), gradiente variando de 2% a 95% B (15 min), fluxo de 0,4 mL / min e volume de injeção de 5 µL.

As amostras injetadas tinham concentração de 1 mg / mL e as análises em modo ESI⁻ foram adquiridas na faixa de 110-1180 *m/z*, temperatura da fonte fixa a 120 °C, temperatura de dessolvatação 350 °C, fluxo do gás dessolvatação de 500 L / h, cone de extração de 0,5 V, voltagem capilar de 2,6 kV. O modo ESI⁺ foram adquiridas na faixa de 110-1180 *m/z*, temperatura da fonte fixa de 120 °C, temperatura de dessolvatação 350 °C, fluxo do gás dessolvatação de 500 L / h e voltagem do capilar de 3,2 kV. Leucina encefalina foi utilizada como lockmass. O modo de aquisição foi MS_E. O instrumento foi controlado pelo software Masslynx 4.1 (Waters Corporation).

3.5 Análise Quimiométrica

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi desenvolvida com os dados dos cromatogramas modos de ionização negativa e positiva para avaliar o efeito do processamento de ultrassom sobre a extração e a composição dos compostos bioativos retidos. Os dados consistiram em triplicatas das oito diferentes condições de extração (diferentes densidades de potência ultrassônica e tempo de processamento). Quatro matrizes foram construídas de acordo com o tempo de processamento (1 h ou 16 h) e o modo de ionização (positivo ou negativo) porque os resultados se apresentaram de forma mais clara avaliando cada tempo de processamento separadamente. As amostras foram nomeadas de acordo com a potência ultrassônica em cada faixa de processamento (1 h e 16 h): controle, 25-kHz, 33-kHz e 45-kHz. A região entre 0,5 e 8,5 min de todos os cromatogramas foram utilizados para a análise, resultando em matrizes com 10.344 pontos de dados cada (12 amostras × 862 variáveis).

Para a construção das matrizes, os cromatogramas foram convertidos para os arquivos *American Standard Code (ASCII)* e exportados para análise quimiométrica usando o programa *The Unscrambler X™ 10.4* (software CAMO, EUA). Antes da aplicação dos algoritmos quimiométricos, o alinhamento dos sinais foi verificado e as regiões de ruído e imperfeição foram removidas. A PCA foi realizada após normalização dos dados, correção de linha de base utilizando algoritmos de ajuste linear e pré-processamento centrado em média, pois este pré-tratamento fornece diferenças mais amplas entre as amostras e evita a interferência de ruído na distribuição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resíduos de casca de batata

4.1.1 Identificação dos compostos

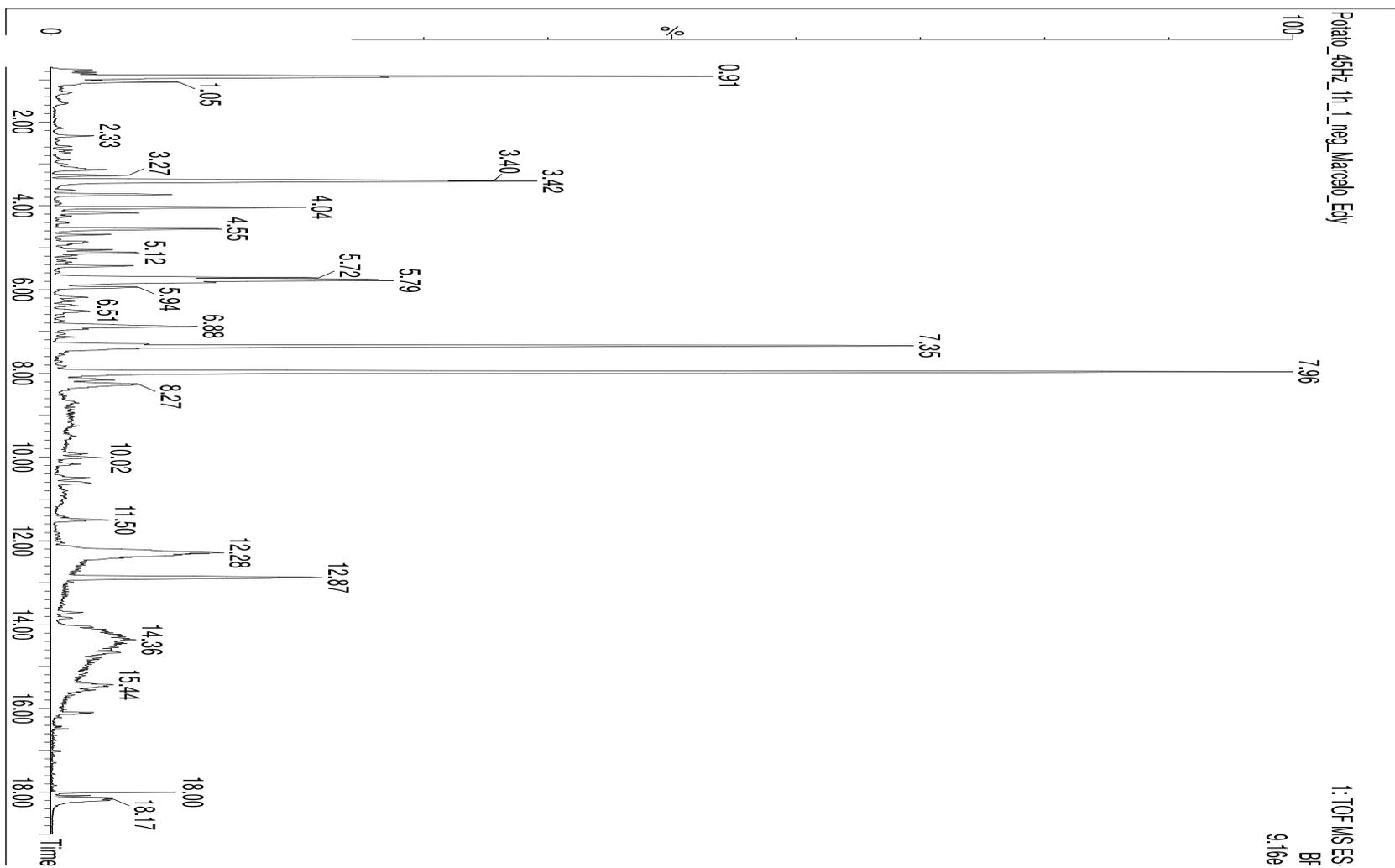
A caracterização dos compostos foi realizada nos modos de ionização positivo e negativo. À medida que as análises foram realizadas e seus resultados comparados com a literatura, a amostra com pré-tratamento em ultrassom e em seguida passando pelo processo de maceração dinâmica durante 1 h, apresentou uma análise no modo de ionização negativo (FIGURA 8) os seguintes compostos extraídos, ácido cafeico no pico t_r 3,40 min, α -solanina em t_r 5,73 min, α -chaconina e seus isômeros, respectivamente em t_r 5,73, e 5,79 min, β -chaconina correspondendo aos t_r 5,94 e 6,88 min, e ácido tri-hidróxidos-octadecenóicos e seus isômeros correspondem aos t_r 7,35, 7,98, 8,27 e 11,50 min. No modo de ionização positivo (FIGURA 9), apenas foi detectado a presença de ácido 3-cumárico (t_r 2,33 min), α -chaconina (t_r 5,73 min), β -chaconina (t_r 5,80 min), γ -chaconina ou γ -solanina (t_r 5,92 min), solanidina (t_r 7,11 min), além da demissidine (t_r 7,34 min) e solasodine (t_r 7,68 min).

A Figura 10 e Figura 11 são correspondentes ao cromatogramas no modo de ionização negativo e positivo, respectivamente, após pré-tratamento em ultrassom e 16 horas de extração em maceração. No modo de ionização negativo, o pico t_r 3,40 min é correspondente ao ácido cafeico, o pico t_r 3,74 a solsodomina A, o pico t_r 4,55 a N-cis-feruloyloctopamine o pico t_r 5,72 a α -solanina, t_r 5,75 a α -chaconina, t_r 5,94 a β -chaconina, t_r 7,34, 7,97 e 8,28 a ácido tri-hidróxidos-octadecenóicos e seus isômeros. Na tabela 3 estão os compostos identificados na amostra de casca de batata correspondente ao tempo de 16 h no modo de ionização negativo e positivo, respectivamente. No modo de ionização positivo, apenas foi detectado a presença do 15- α -Hydroxytomatine (t_r 4,05 min), α -chaconina (t_r 5,74 min), β -chaconina (t_r 5,81 min), γ -chaconina ou γ -solanina (t_r 5,93 min), solanidina (t_r 7,08 min), além da demissedina (t_r 7,33 min), demissedina (isômero) (t_r 7,49) e solanidina (isômero) (t_r 7,68 min). Na Tabela 3 estão todos os compostos identificados na amostra de casca

de batata correspondente ao tempo de extração de 1 h e 16 h nos modos de ionização positivo e negativo. Os demais cromatogramas encontra-se nos Anexos A, B, C e D.

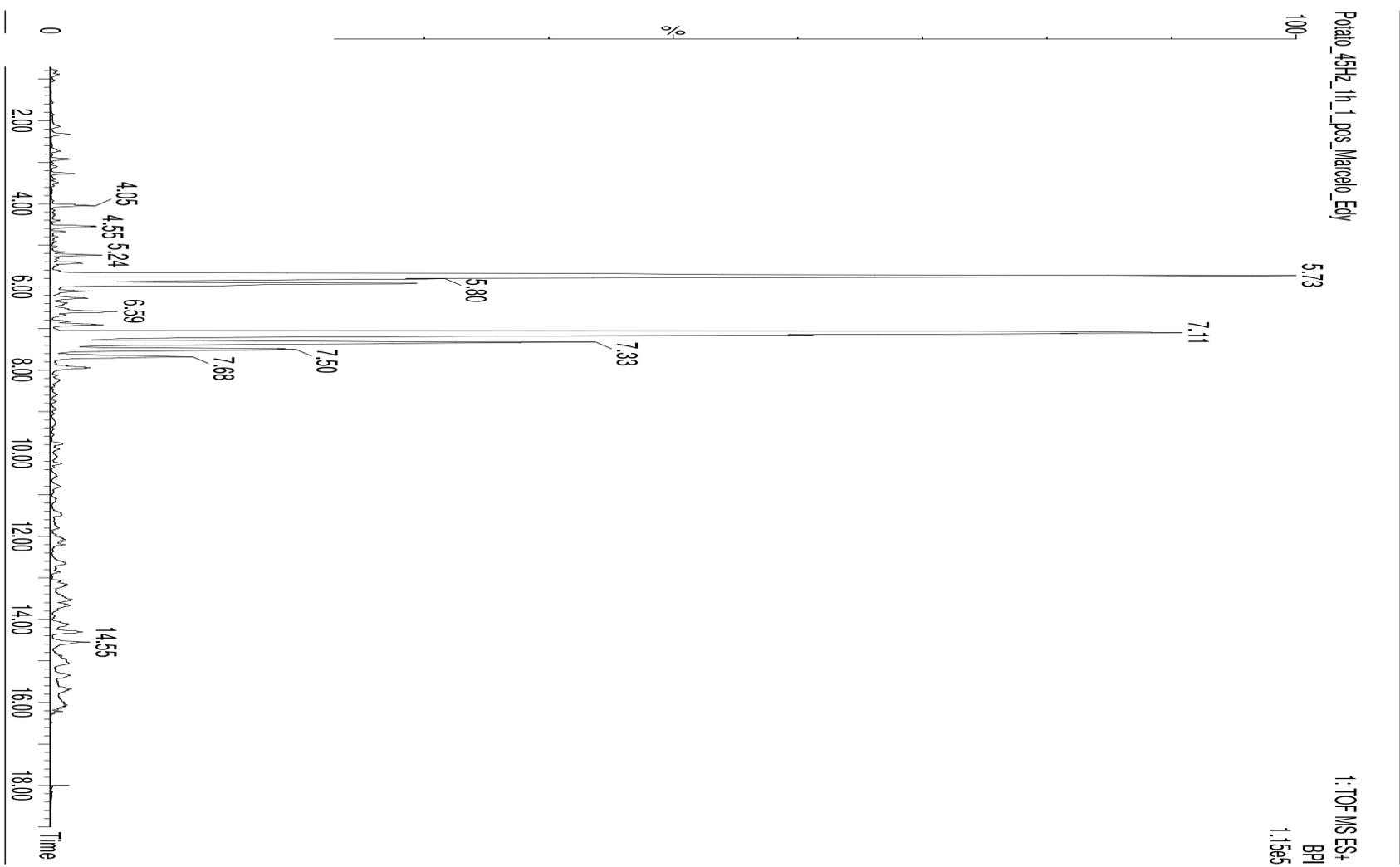
As concentrações de α -chaconina e α -solanina nos extratos ultrassônicos aumenta com o crescimento da amplitude e do tempo, sendo o efeito da amplitude mais significativo para a extração de glicoalcalóides (HOSSAIN et al. 2014). O aumento da potência do ultrassom fornece um efeito de mistura mais rápido e mais forte que reduz a resistência externa e melhora a transferência de massa, de modo que o aumento da potência aumenta a extração (INCE; SAHIN; SUMNU 2014). O fator tempo, 16 horas de extração, quando aumentado permite que o soluto estivesse em contato com o solvente para facilitar mais a difusão dos compostos alvo (HOSSAIN et al. 2014).

Figura 8 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.



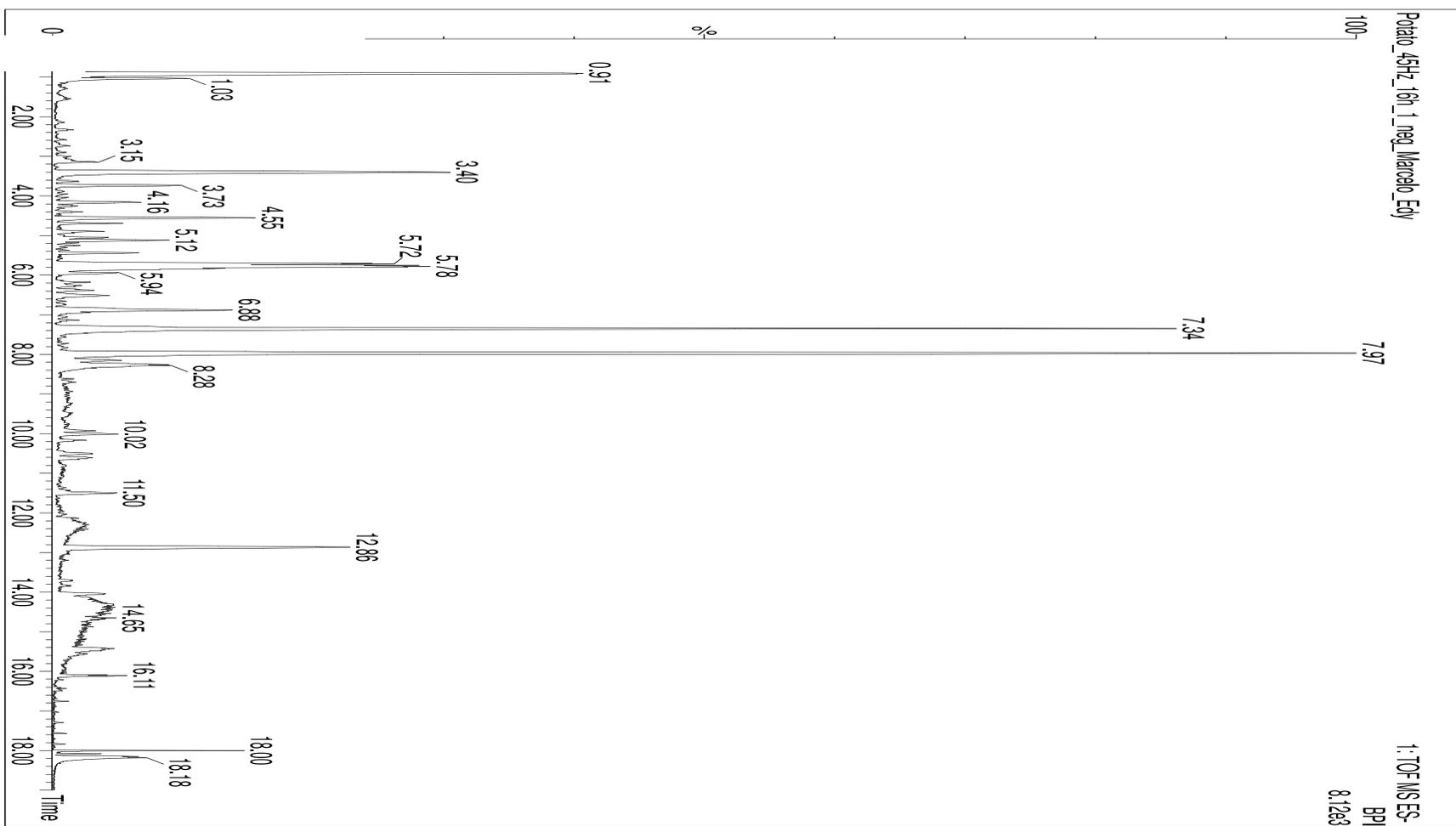
Fonte: Própria.

Figura 9 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.



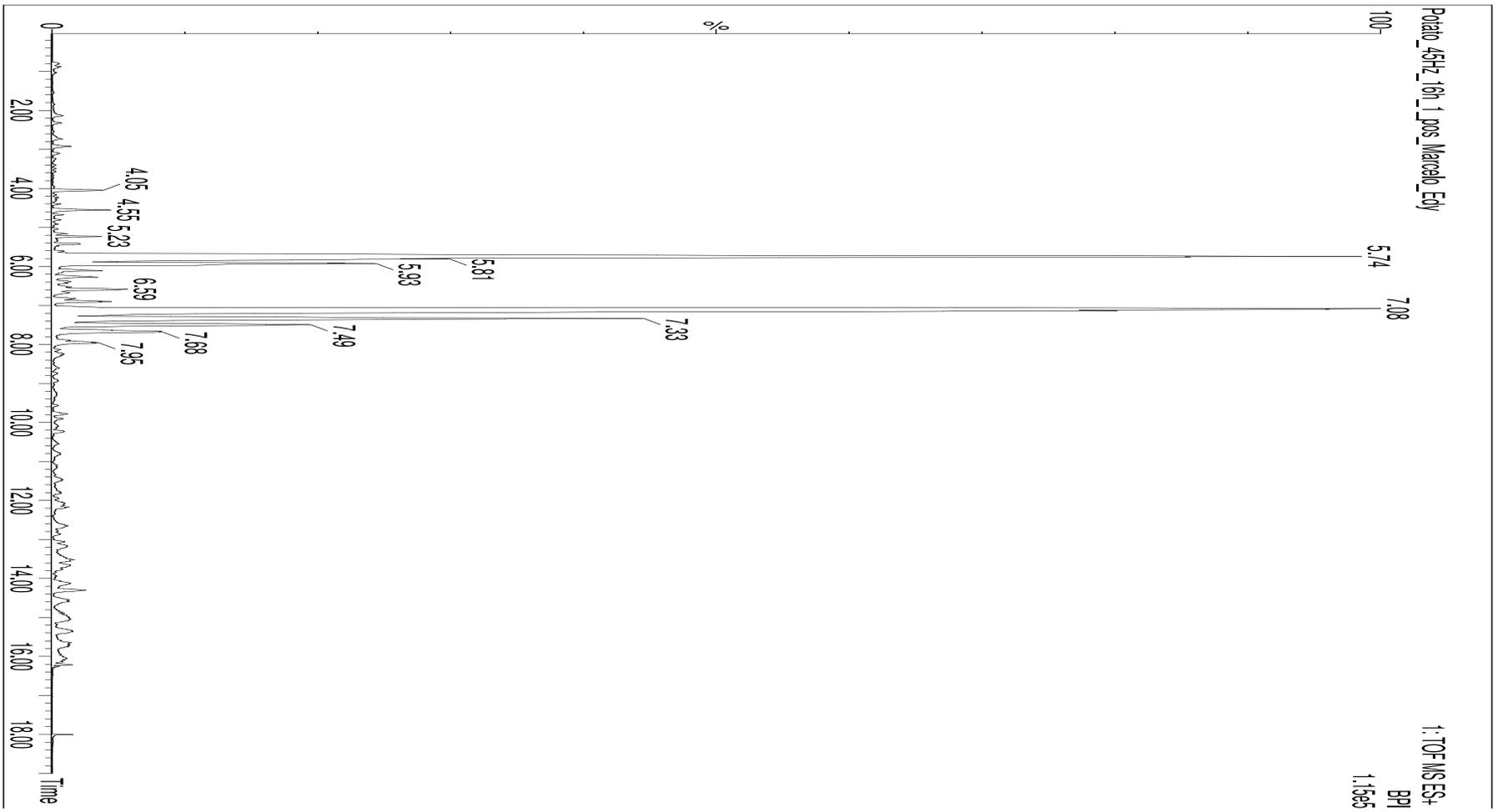
Fonte: Própria.

Figura 10 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.



Fonte: Própria.

Figura 11 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de batata usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.



Fonte: Própria.

Tabela 3 - Tentativa de identificação de metabólitos via UPLC-QToF-MSE presentes em extrato de casca de batata utilizando pré-tratamento em ultrassom.

Pico	tr (min)	Modo de ionização negativo				Modo de ionização positivo				Fórmula molecular	Identificação	Tempo de extração		Referências
		[M-H] ⁻	[M-H] ⁻	MS/MS	Erro (ppm)	[M+H] ⁺	[M+H] ⁺	MS/MS	Erro (ppm)			1 h	16 h	
		Observado	Calculado			Observado	Calculado							
1	2,33	-	-	-	-	163,0405	163,0395	-	6,1	C ₉ H ₈ O ₃	ác. cumárico	✓	✓	ZHANG et al. 2015
2	3,14	255.0508	255.0505	193.05 04; 165.05 13	1.2	257.0655	257.0661	193.05 10; 144.04 47	-2.3	C ₁₁ H ₁₂ O ₇	piscidic acid			LI et al. 2004
3	3,40	135,0390	135,0406	-	0,7	-	-	-	-	C ₃ H ₇ N ₂ O ₄	NI	✓		ZANG et al. 2015
4	3,74	203,0889	203,0933	-		-	-	-	-	C ₁₀ H ₁₁ N ₄ O	solsodolina A		✓	ZANG et al. 2015
5	4,16	313,0692	313,0712	-	0,3	-	-	-	-	C ₁₇ H ₁₃ O ₆	kumatekenin	✓		LI et al. 2004
6	4,55	328,1153	328,1185	-	0,9	-	-	-	-	C ₁₈ H ₁₈ NO ₅	N-cis- feruloylocropamine	✓	✓	KING & CALHOUN (2005)
8	5,73	866,4922	866,4902	722; 398	2,3					C ₄₅ H ₇₄ NO ₁₅	α-solanina	✓	✓	MALDONADO (2014)

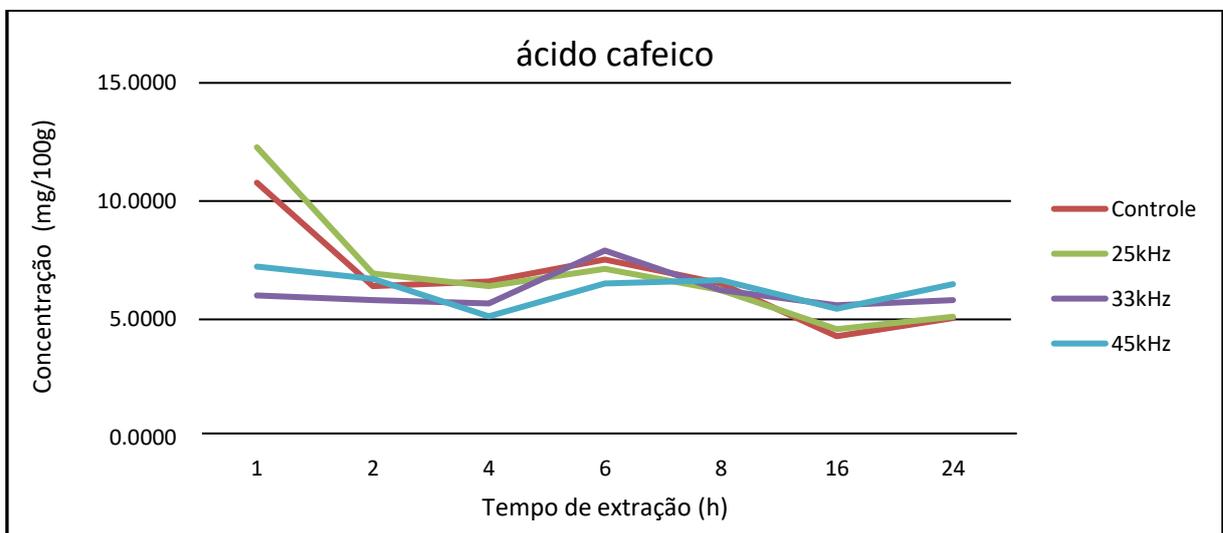
9	5,84	704,4410	704,4374	-	2,7	-	-	-	-	$C_{39}H_{62}NO_{10}$	β -chaconina	✓	✓	McCUE et al 2007
10	5,93	-	-	-	-	560,3993	560,3951	-	7,5	$C_{33}H_{54}NO_6$	γ -chaconina ou solanina	✓	✓	McCUE et al 2007
11	5,94	704,4454	704,4374	-	0,9	-	-	-	-	$C_{39}H_{62}NO_{10}$	β -chaconina (isômero)	✓	✓	McCUE et al 2007
12	6,89	327,2122	327,2171	-	4,0	-	-	-	-	$C_{18}H_{31}O_5$	NI	✓	✓	FARAG et al 2013
13	7,12	-	-	-	-	398,3411	398,3423	382; 98	3,0	$C_{27}H_{44}NO$	solanidina	✓	✓	MALDONADO (2014)
14	7,34	-	-	-	-	400,3580	400,3579	-	0,2	$C_{27}H_{46}NO$	demissidina	✓	✓	MALDONADO (2014)
15	7,35	329,2328	329,2328	-	0,0	-	-	-	-	$C_{18}H_{33}O_5$	tri-hidróxidos octadecenóicos	✓	✓	FARAG et al 2013
16	7,98	329,2299	329,2328	-	3,3	-	-	-	-	$C_{18}H_{33}O_5$	tri-hidróxidos octadecenóicos (isômeros)	✓	✓	FARAG et al 2013
17	12,26	265,1405	265,1375	162; 149; 134; 117	3,8	-	-	-	-	$C_{14}H_{21}N_2O_3$	isoferuloylputrescine	✓	✓	DASTMALCHI et al 2016

4.1.2 Quantificação dos compostos

O ácido cafeico é um inibidor carcinogênico, possui atividade antioxidante e antibacteriana, podendo contribuir para a prevenção da aterosclerose e outras doenças cardiovasculares (MAGNANI et al. 2014). Por sua vez, o ácido 3-cumárico tem ação antioxidante e antimicrobiana, além de desempenhar uma importante função de proteção ao coração contra a apoptose cardíaca (infarto do miocárdio), inibindo o estresse oxidativo (HUSEYIN 2015).

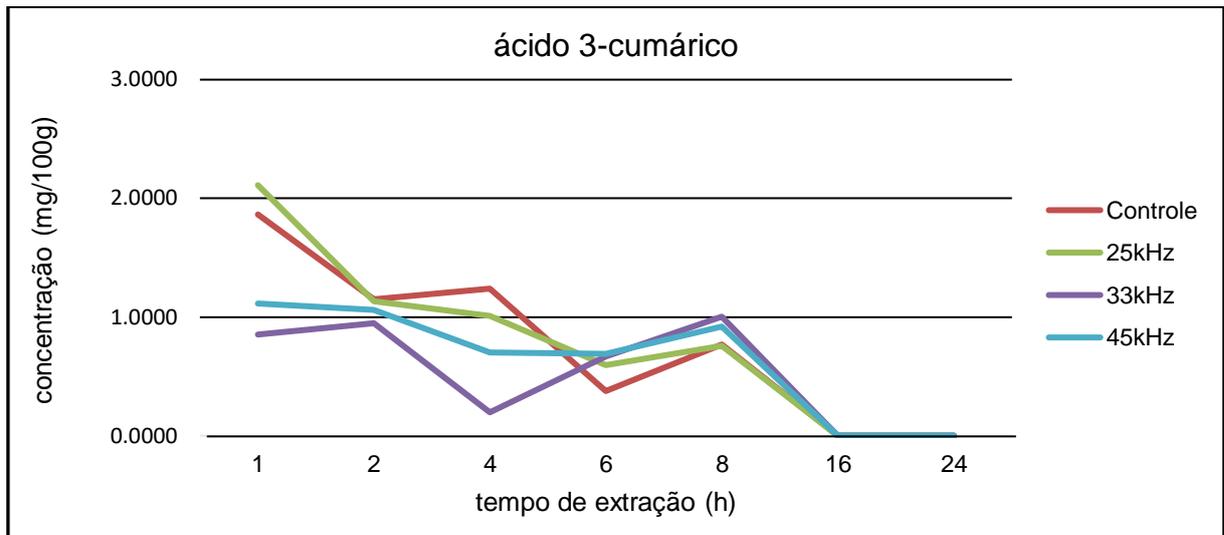
Devido a importância da função desses compostos, os mesmos foram quantificados utilizando-se a técnica de HPLC. No processo de extração para ambos os compostos, dos 7 tempos utilizados, o tempo correspondente a 1 h de extração em agitação de tubos combinado com pré-tratamento de 10 min em ultrassom a uma frequência de 25 kHz apresentou as melhores quantidades de compostos extraídos. Na Figura 12 e Figura 13 observamos as concentrações dos ácidos cafeico e 3-cumárico em cada tempo, respectivamente.

Figura 12 - Gráfico da concentração do ácido cafeico em cada tempo de extração.



Fonte: Própria

Figura 13 - Gráfico da concentração do ácido 3-cumárico em cada tempo de extração.



Fonte: Própria.

Os resultados obtidos tanto para o ácido cafeico como para o ácido 3-cumárico mostra que com o aumento do tempo de extração, ambos os compostos possuem o mesmo comportamento diminuído suas concentrações. Para ambos os compostos o tempo de 1 hora de extração apresenta uma maior concentração e 16 horas a menor concentração, o aumento do tempo de extração ocasiona a degradação dos compostos durante o processo de extração não havendo mais após 24 horas de extração.

Na Tabela 4 estão as concentrações para cada frequência de ultrassom, onde dentre as frequências utilizadas, a de 25 kHz apresentou resultado de concentração, tanto para o ácido cafeico como para o ácido 3-cumárico, superior em relação a amostra controle. De acordo com Chemat et al 2017 em baixas frequências as bolhas de cavitação transitórias são relativamente menos numerosas, embora com maior diâmetro, o que privilegia os efeitos físicos em vez dos químicos ocorrendo assim uma maior ruptura da parede da matriz facilitando a penetração do solvente. A medida que a frequência aumenta, a produção e a intensidade de cavitação diminuem fazendo com que a cavitação acústica seja mais difícil de ser induzida. Uma vez que as bolhas de cavitação precisam de um tempo para ser iniciada durante o ciclo de rarefação e ciclos de compressão.

Tabela 4 - Concentração de ácido cafeico obtido durante extração em 25kHz de frequência por 1 hora em maceração dinâmica.

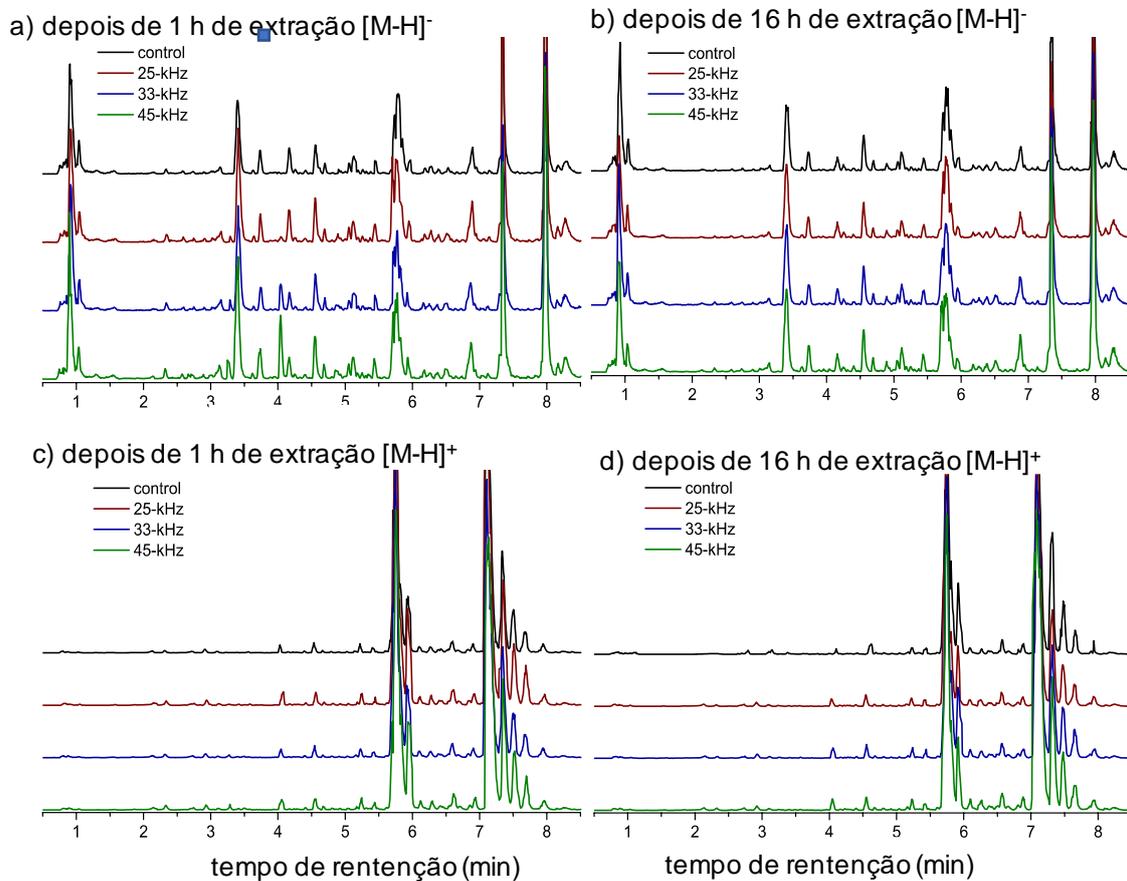
Frequência	Concentração de ácido cafeico (mg/100g)	Concentração de ácido 3-cumárico (mg/100g)
Controle	10,77	1,86
25kHz	12,28	2,11
33kHz	6,00	0,85
45kHz	7,23	1,11

Fonte: Própria.

4.1.3 Análise Quimiométrica

A Figura 14 apresenta quatro comparações entre os cromatogramas na mesma intensidade e adquiridas através de modos de ionização negativos (a e b) e positivos (c e d) para cada intervalo de processamento (1 h e 16 h). Vários compostos orgânicos foram detectados nos extratos de cascas de batata analisados por UPLC-QToF-MS_E, a maioria usando o modo de ionização negativa. Em geral, os derivados contendo grupos fenólicos e carboxílicos ionizam preferencialmente no modo negativo, enquanto os flavonóides e alcalóides no modo de ionização positiva (ALBA, 2004). Portanto, os extratos de cascas de batata foram analisados nos modos positivo e negativo. Uma maior quantidade de compostos foi detectada usando o modo de ionização negativa para ambos os intervalos de tempo (1 h e 16 h). No entanto, as intensidades mais elevadas dos sinais nos tempos de retenção entre 5,5-6,0 min e 7,0-7,7 minutos foram alcançadas usando o modo de ionização positivo.

Figura 14 - Cromatogramas dos extratos de casca de batata adquiridos usando o modo de ionização negativa após 1 h (a) e 16 h (b) de processamento e modo de ionização positivo após 1 h (c) e 16 h (d) de processamento.

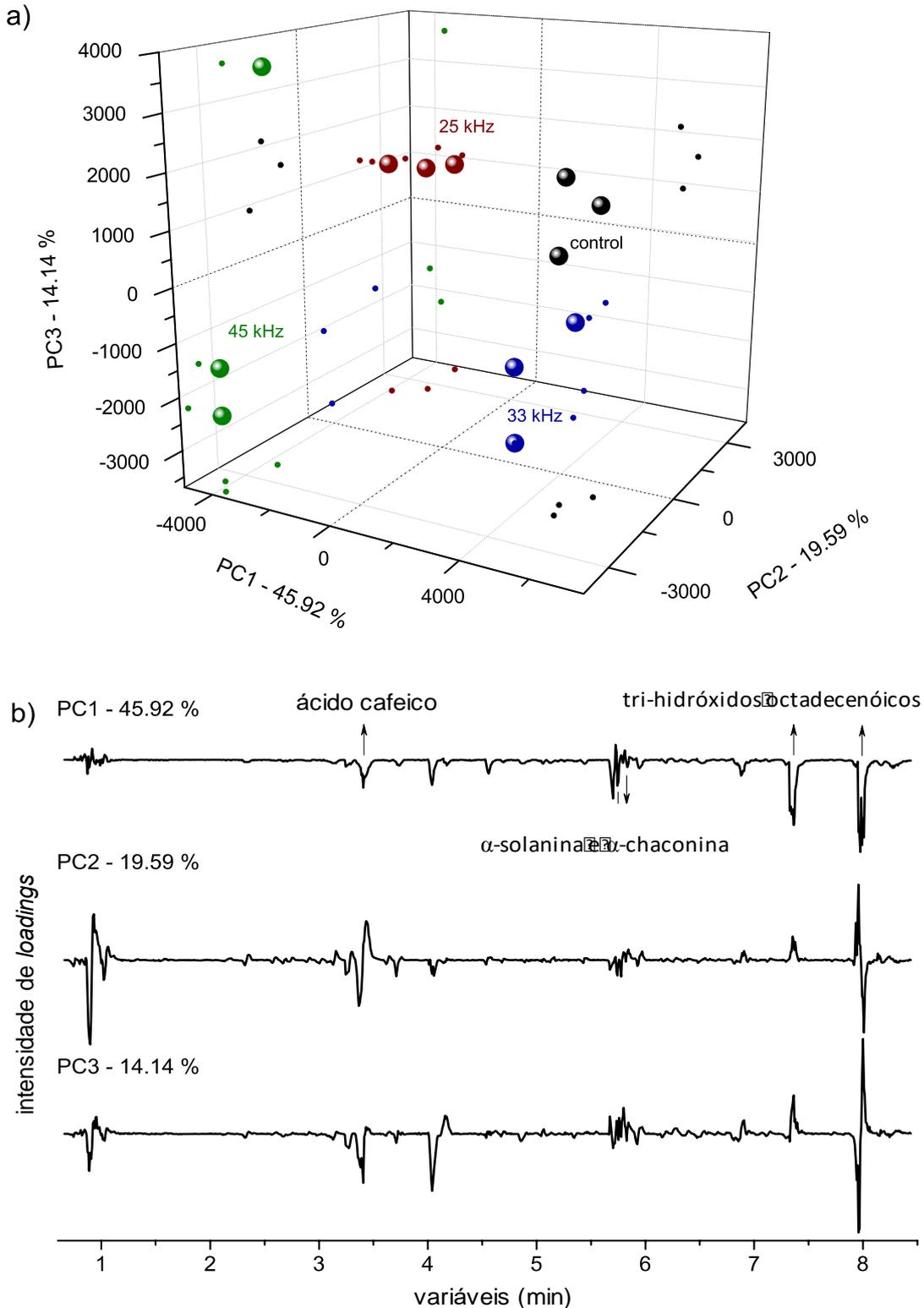


Devido à complexidade dos dados de cromatogramas e à similaridade inerente entre os extratos (extração da mesma matéria), aplicou-se a abordagem multivariada sem supervisão denominada Análise de Componentes Principais (PCA) para explorar o efeito de diferentes processos de extração de compostos orgânicos em cascas de batata. Para entender a variabilidade da composição dos extratos de cascas de batata após o processamento ultrassônico, as matrizes numéricas foram construídas a partir dos dados UPLC-QToF-MS_E adquiridos usando modos de ionização negativa e positiva. A Figura 15 e Figura 16 ilustram os resultados dos dados usando o modo de ionização negativa e positiva para o tempo de 1 h de processamento, respectivamente. A Figura 17 e Figura 18 mostram os resultados do modo de ionização negativa e positiva para o tempo de 16 h de processamento, respectivamente. Os gráficos de *scores* são apresentados na letra "a" com extratos de controle em cor preta, potência ultrassônica de 25 kHz em vermelho, 33 kHz em azul e 45 kHz em verde, e os gráficos de carga são apresentados na letra "b".

As únicas fontes de variações, exceto o erro experimental aleatório não controlado, são o tempo e a frequência ultrassônica utilizada para extração. Para o modo de ionização negativo com o tempo de 1 hora de extração os componentes principais (PC) explicaram 79,65% da variação total entre as amostras. O gráfico de *scores* de PC1 é responsável por 45,92% da variação, sendo observado a existência de dois grupos. O primeiro grupo de composto, em relação a PC1, corresponde a amostra controle e 33 kHz de frequência ultrassônica de *scores* positivo. O segundo grupo corresponde as frequências ultrassônicas de 25 kHz e 45 kHz de *scores* negativo. Dessa forma de acordo com o gráfico de *loadings* (FIGURA 15b) para PC1, a condição de extração correspondente a 45 kHz é a mais favorável para extração dos glicoalcalóides α -solanina e α -chaconina e dos fenólicos ácidos cafeico e tri-hidróxido octanóico, uma vez que os picos correspondentes a esses compostos estão direcionados para região de *scores* negativos do gráfico de *loadings*. Em relação a PC2, este componente principal corresponde a 19,59% da variação entre as amostras, temos como *scores* positivo os grupos 25 kHz e 33 kHz de frequência. Por sua vez, os grupos controle e 45 kHz de frequência estão localizados em *scores* negativos. O gráfico de *loadings* para PC2 mostra que o ácido caféico e o ácido tri-hidróxido octanóico são melhores extraídos com frequência de 25 kHz e 33 kHz, uma vez que os picos correspondentes a esses compostos estão direcionados para região positiva do gráfico.

Analisando PC3, este componente principal corresponde a 14,14% da variação entre as amostras, a maioria dos compostos obtidos foram extraídos pelos grupos presentes na região de *scores* positivos (controle, 33 kHz e 45 kHz), com exceção do ácido caféico que possui extração favorável ao grupo presente na região de *scores* negativo (25 kHz). De um modo geral a frequência terá impacto no tamanho da bolha de cavitação, González-Centeno et al 2014, avaliaram três frequências (40, 80 e 120 kHz) para extração de fenólicos a partir de bagaço de uva, destacando que 40 kHz foi a frequência mais eficiente no processo. Frequência de 45 kHz as bolhas de cavitação transitória são relativamente menos numerosas, porém são bolhas grandes (~100 μ m), onde o colapso dessas bolhas privilegia os efeitos físicos em vez dos químicos ocasionando a ruptura da parede celular (CHEMAT et al. 2017; RAO & RATHOD, 2015) permitindo que o solvente entre em contato com o soluto facilitando a difusão dos compostos alvos (PANIWNYK et al 2009).

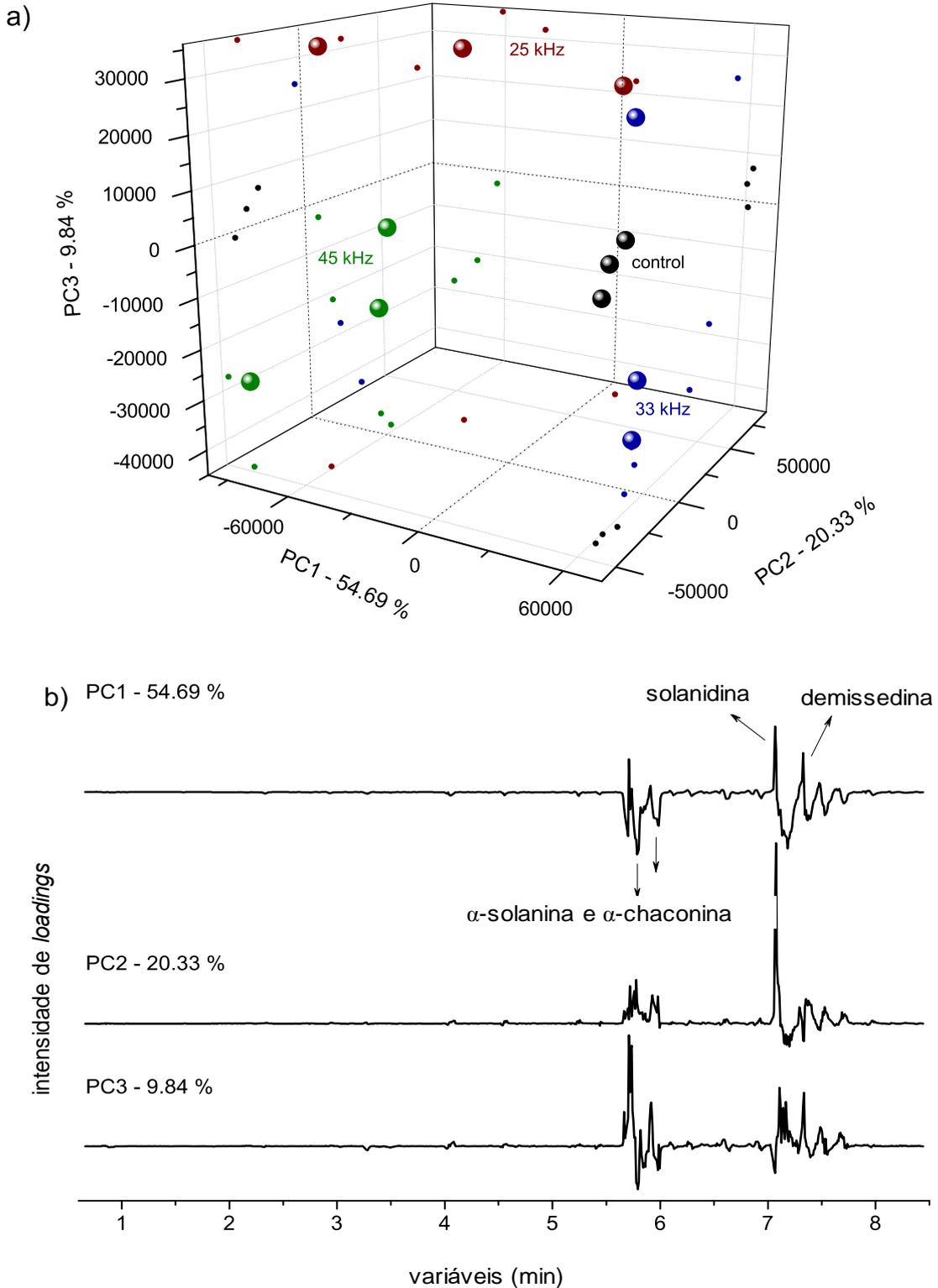
Figura 15 – Gráfico de scores de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de loadings (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de cascas de batata adquiridos usando o modo de ionização negativa e avaliando o tempo de processamento de 1 hora.



Para o tempo de extração de 1 hora também foi realizado o modo de ionização positivo, apresentando a análise de componentes principais correspondente a 84,86% da variação total entre as amostras. O gráfico de PC1 (FIGURA 16) corresponde a 54,69% dessa variação, onde os grupos controle e 33 kHz presentes na região de *scores* positivo e 25 kHz e 45 kHz presentes em *scores* negativo. Os compostos solanidina e demissedina são favoráveis a extração das condições dos grupos presentes em *scores* positivo (controle e 33 kHz), uma vez que os picos no gráfico de *loadings* correspondente a esses compostos se encontram na região positiva do gráfico. Os glicoalcalóides, α -solanina e α -chaconina, por sua vez são melhores extraídos pelas condições dos grupos presentes em *scores* negativos (25 kHz e 45 kHz), sendo a frequência de 45 kHz a melhor condição de extração, entre as duas, para os glicoalcalóides uma vez que o grupo correspondente a esta frequência se encontra mais distante do ponto central do gráfico de PC1, quanto mais distante do ponto central mais diferenças possuem entre as amostras.

O gráfico de *scores* e PC2 é responsável por 20,33% da variação total entre as amostras, sendo apenas o grupo controle presente na região negativo do gráfico. Na região positiva do gráfico de *scores* estão presentes os grupos de frequências do ultrassom, onde a frequência de 25 kHz por estar mais afastada do centro do gráfico apresenta a melhor condição de extração dos glicoalcalóides conforme podemos observar no gráfico de *loadings* (FIGURA 16b), principalmente para a solanidina que possui o pico de maior intensidade. No gráfico de *loadings* de PC3, observamos todos os picos direcionados para região positivo do gráfico, com exceção dos picos correspondentes a α -solanina e α -chaconina que estão direcionados para região negativo. Dessa forma os glicoalcalóides são melhores extraídos utilizando o pré-tratamento com frequência de 45 kHz, como podemos no *scores* de PC3 que 45 kHz se encontra na região negativo e mais afastado do centro do gráfico de *scores* (FIGURA 16a).

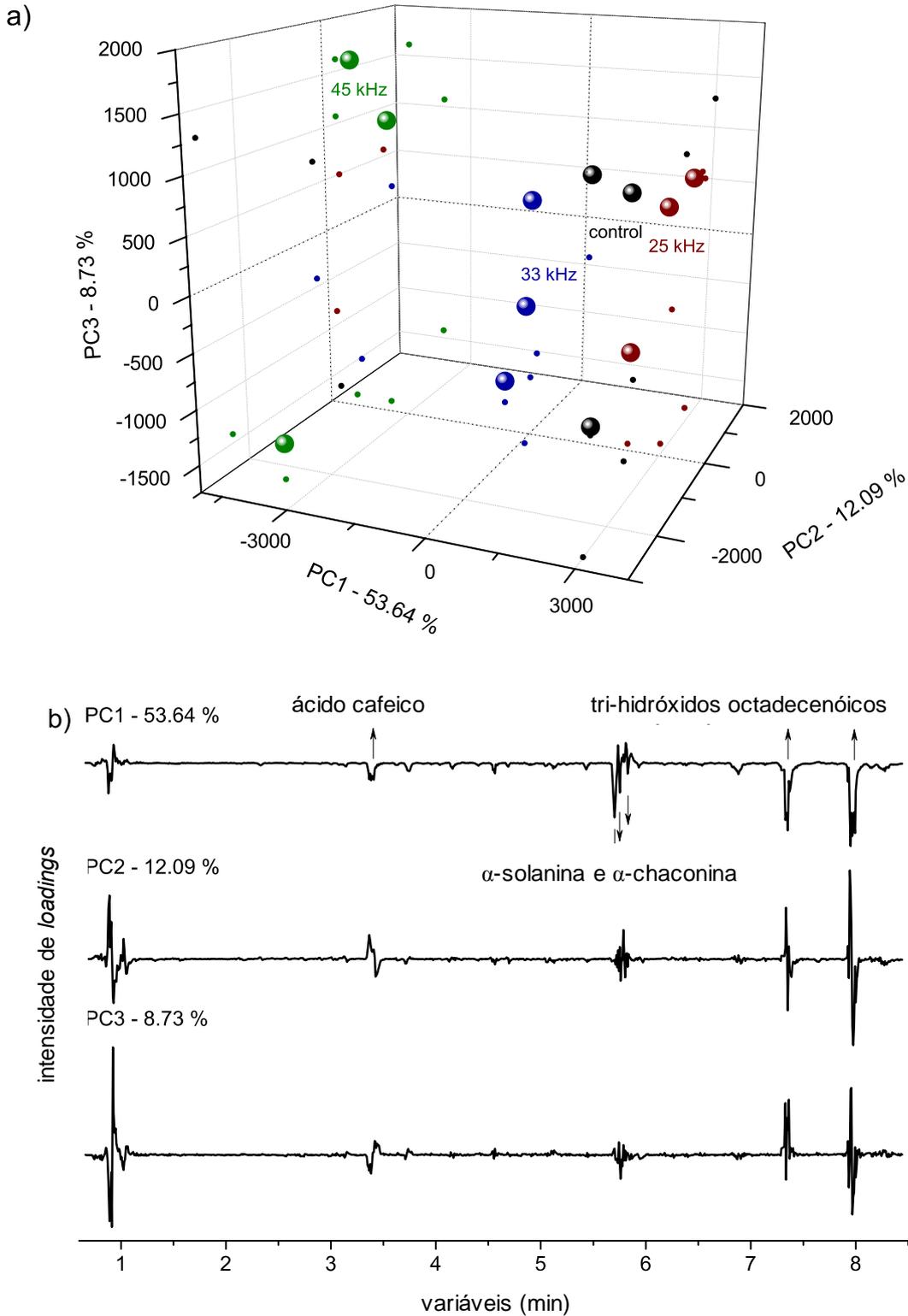
Figura 16 - O gráfico de *scores* de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de *loadings* (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de cascas de batata adquiridos usando o modo de ionização positiva e avaliando o tempo de processamento de 1 hora.



As Figuras 17a e 17b apresenta os gráficos de *scores* e *loadings* para as extrações realizadas com pré-tratamento em ultrassom e um tempo de maceração dinâmica de 16 horas e identificado no modo de ionização negativo. No gráfico de *scores* os componentes principais são responsáveis por 74,46% das variações entre as amostras. O gráfico de PC1 é responsável por 53,64% dessas variações, ao analisarmos esse componente principal 45 kHz de frequência apresenta a melhor condição de pré-tratamento para extração, uma vez que o grupo correspondente a essa frequência estar mais afastada do eixo central do gráfico de *scores* e localizada na região negativo do gráfico. Assim, como os picos dos compostos no gráfico de *loadings* estão direcionados para região negativo, a frequência de 45 kHz favorece a extração dos compostos. As demais frequência e o controle estão muito próximos do eixo central de PC1, dessa forma a variação entre as amostras é relativamente baixa.

No gráfico de *scores* de PC2 que representa uma variação de 12,09% entre as amostras, com exceção de uma amostra do controle, de 33 kHz e 45 kHz que estão na região negativa do gráfico, as demais amostras desses grupos e todo o de 25 kHz está localizado na região positivo estando de acordo com a maioria dos picos presentes no gráfico de *loadings* de PC2 (FIGURA 17b) que estão direcionados no sentido positivo sendo sua extração favorecida pelos grupos de frequência 25 kHz e 33 kHz. No gráfico de PC3 podemos destacar o grupo de frequência de 45 kHz como a frequência ideal para extração, pois, está se encontra mais afastada do eixo central e localizada na parte positiva do gráfico, sendo condizente com os a direção dos picos presentes no gráfico de *loadings* de PC3. Os demais grupos neste gráfico se encontra próximo ao eixo central não havendo variação significativa entre eles.

Figura 17 - O gráfico de *scores* de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de *loadings* (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de cascas de batata adquiridos usando o modo de ionização negativa e avaliando o tempo de processamento de 16 horas.

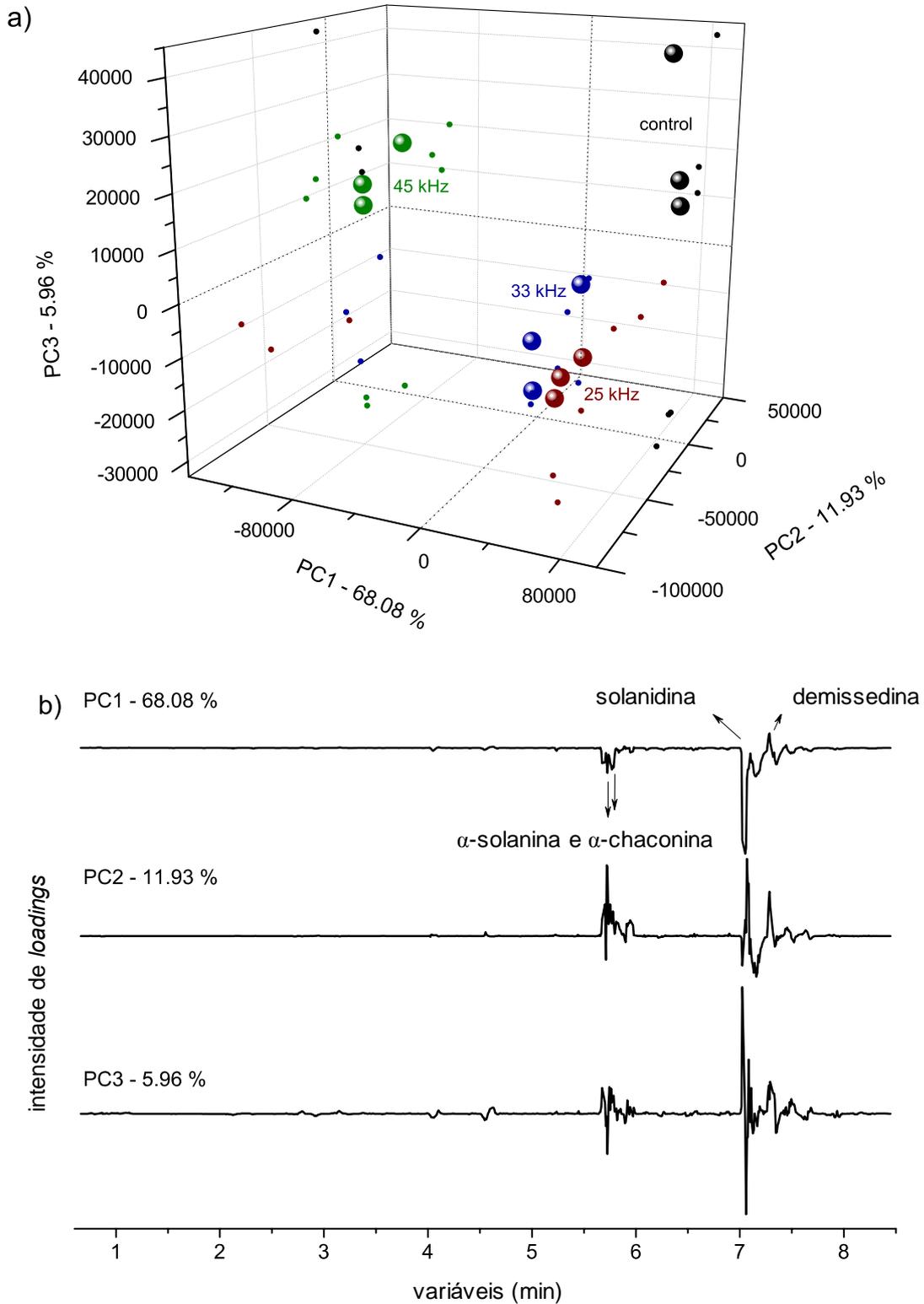


Os gráficos correspondentes ao modo de ionização positivo para o tempo de extração de 16 horas em maceração dinâmica com o uso do pré-tratamento em ultrassom, estão representados nas Figuras 18a e 18b. Analisando cada gráfico temos PC1 como responsável por 68,08% das variações entre as amostras. O grupo correspondente ao pré-tratamento de 45 kHz apresenta-se mais adequado a extração dos compostos de acordo com o gráfico de *scores* de PC1, uma vez que este grupo se encontra na região negativo e mais afastado do eixo central estando correspondente ao gráfico de *loadings* de PC1 (FIGURA 18b) na qual os picos correspondente aos compostos estão direcionado para região negativo, com exceção da demissedina que estar direcionada para região positivo.

Em relação ao gráfico de *scores* de PC2 (FIGURA 18a), este corresponde a 11,93% da variabilidade entre as amostras, a projeção nos mostra uma divisão dos componentes de cada grupo entre a região positiva e negativa de PC2. As amostras na qual foram utilizadas um pré-tratamento em ultrassom, todas elas ficaram próximas ao eixo central de PC2 apresentando pouca variabilidade entres elas, sendo que somente o grupo correspondente ao pré-tratamento com frequência de 33 kHz que possui todas amostras em uma mesma região do gráfico neste caso a região positivo. Assim, a extração dos glicoalcaloides é favorecida com o pré-tratamento em 33 kHz de frequência de acordo com o gráfico de *scores* de PC2.

Diferente do que apresenta o gráfico de PC2, o gráfico de *scores* de PC3 nos mostra uma divisão igualitária dos grupos. Os grupos controle e 45 kHz estão presentes na região positivo e 25 kHz e 33 kHz na região negativo. O *loadings* de PC3 mostra que a maioria dos picos correspondentes aos compostos extraídos estão direcionados para região positiva do gráfico, sendo estes melhores extraídos pelos grupos que estão presente nesta região do gráfico de *scores*, principalmente aqueles que foram pré-tratados com ultrassom em frequência 45 kHz. Vale ressaltar que os compostos α -solanina e/ou α -chaconina e solanidina podem ter sido extraídos e em seguida degradado pela frequência de 45 kHz como podemos observar o comportamento dos picos correspondentes a estes compostos no gráfico de *loadings* de PC3.

Figura 18 - O gráfico de scores de PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de loadings (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de cascas de batata adquiridos usando o modo de ionização positiva e avaliando os tempos de processamento de 16 horas.



4.2 Resíduos de casca de cebola

4.2.1 Identificação dos compostos

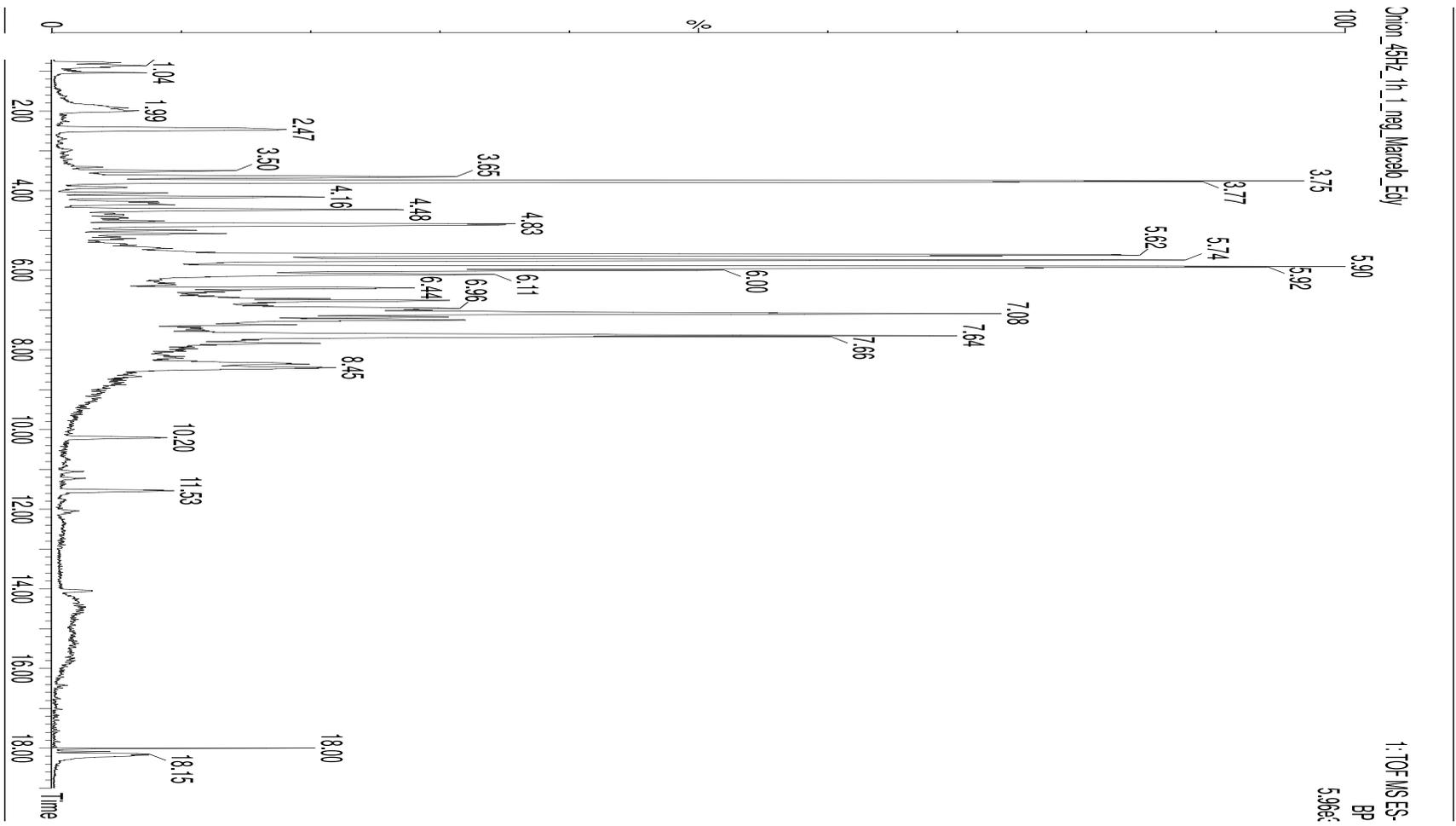
As cebolas são uma rica fonte de flavonoides, sendo a quercetina mono e diglucosilada responsáveis por 80% do conteúdo total de flavonóis, contendo também derivados de kaempferol, isorhamnetina e miricetina. Os polifenóis em geral têm propriedades antioxidantes das quais se atribuem efeitos benéficos à saúde, como diminuir o risco de doenças cardíacas e proteção contra o câncer (SOLTOFT et al. 2009).

Os compostos presentes nas amostras de cebola foram caracterizados nos modos de ionização positivo e negativo sendo os resultados comparados com a literatura. Para amostra com pré-tratamento em ultrassom e 1 h de extração em maceração (FIGURA 19), foram caracterizados 15 compostos o ácido protocatecuico (tr 2,47 min), a quercetina-3,4'-diglucosídeo (tr 3,50 min), a análise mostra um padrão de fragmentação de acordo com a natureza diglicosídica e característico de quercetina aglicona, a miricetina (tr 3,56), a isorhametin-3,4'-diglucosídeo (tr 3,81 min), os ácidos ferúlico e vanílico (tr 4,37 e 4,39 min, respectivamente), quercetina-4'-glucosídeo (tr 4,80 min), isorhametin-4'-glucosídeo (tr 5,08 min), a quercetina (tr 5,90 min) e isômeros de quercetina (tr 5,92 e 6,00 min), além da rutina (tr 6,42 min). Na amostra com pré-tratamento em ultrassom e 16 h de extração em maceração (FIGURA 20) foram caracterizados 8 compostos, o ácido protocatecuico (tr 2,47 min), quercetina-3,4'-diglucosídeo (tr 3,51 min), miricetina (tr 3,56 min), quercetina (4,16 min) e isômeros de quercetina (tr 5,90 e 5,94 min). De acordo com Bonaccorsi et al. 2008, quercetina-3,4'-diglucosídeo e quercetina-4'-glucosídeo são os principais flavonóis presentes nas variedades de *Allium*. Segundo Ren et al. 2018 a cavitação gerada pelo ultrassom induz um aumento nos níveis de extração de quercetina.

No modo de ionização positivo (FIGURAS 21 e 22) foram identificados 8 compostos, o cycloallin (tr 1,20 min), methylated imidacloprid (tr 4,28 min), kaempferol (tr 5,93 min), quercetina (tr 7,15 min), 3-[(1-methylethyl)thio]- 1-propene (tr 9,43 min) e o ácido oleico (tr 13,79 min). Na Tabelas 5 estão todos os compostos identificados na amostra de casca de cebola correspondente ao tempo de extração de 1 h e 16 h,

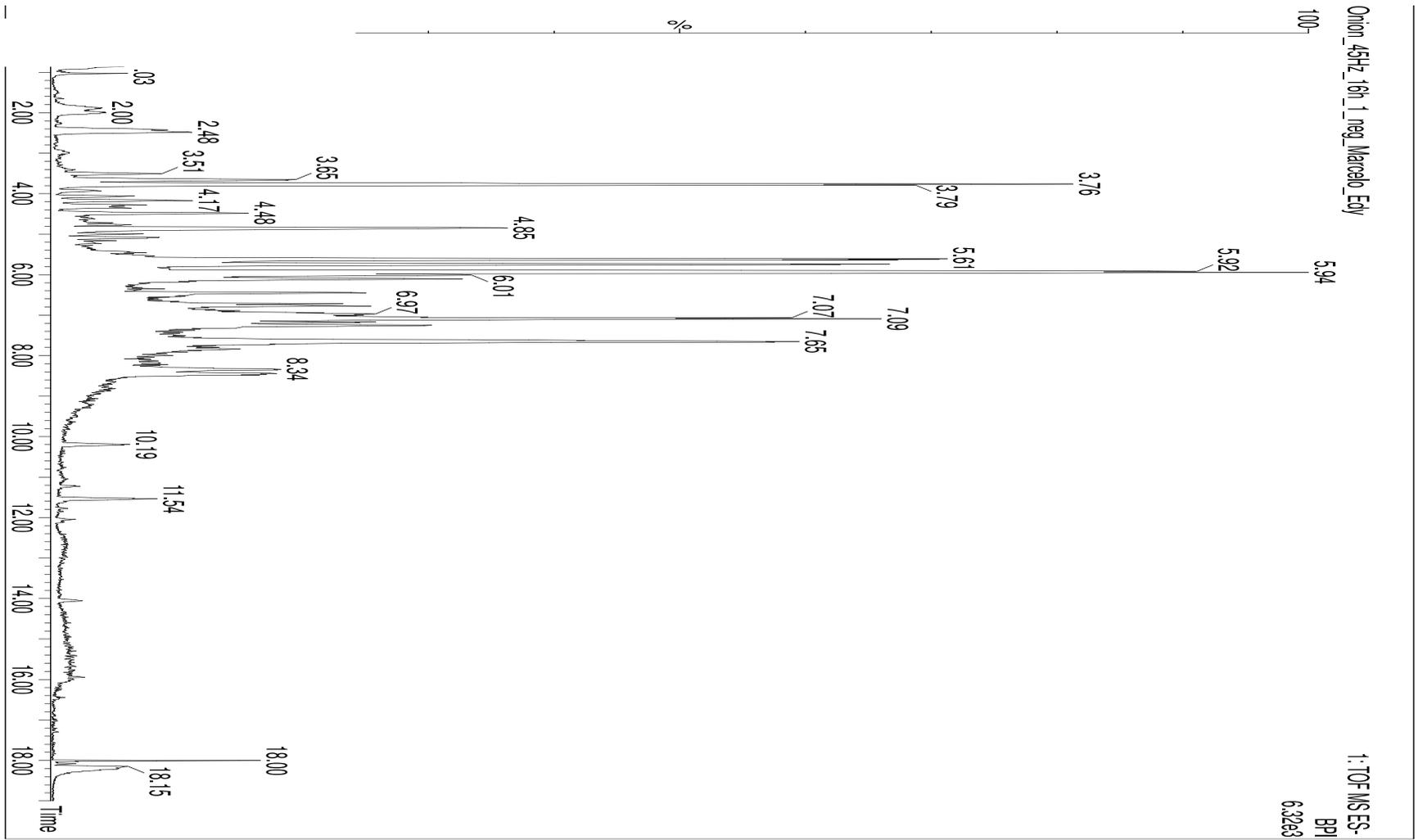
respectivamente, no modo de ionização negativo e positivo. Os demais cromatogramas encontra-se nos Anexos E, F, G e H.

Figura 19 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de cebola usando modo de ionização negativo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.



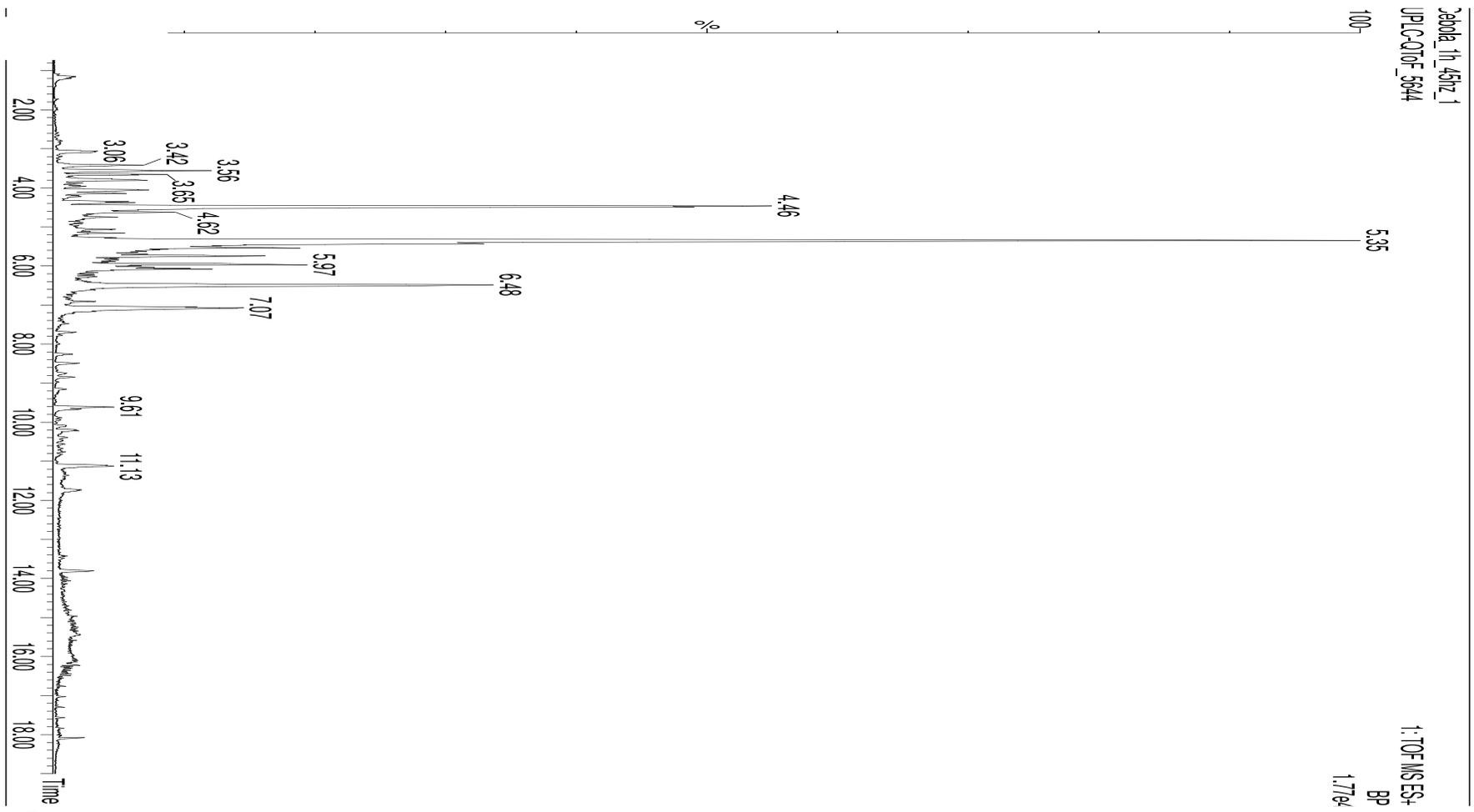
Fonte: Própria.

Figura 20 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de cebola usando modo de ionização negativo após pré-tatamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.



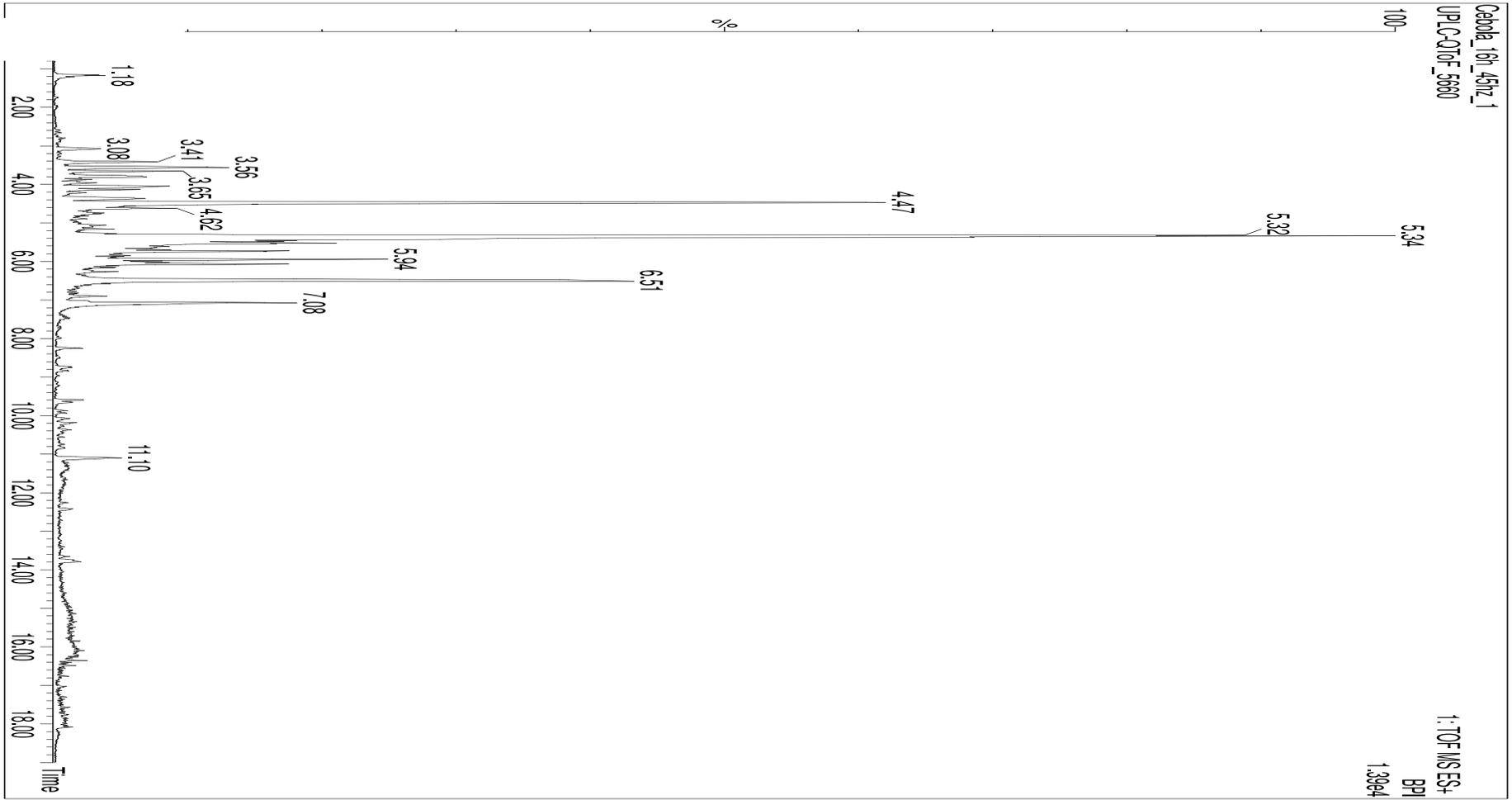
Fonte: Própria.

Figura 21 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de cebola usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 1 hora de extração em maceração.



Fonte: Própria.

Figura 22 - Cromatograma correspondente ao extrato de casca de cebola usando modo de ionização positivo após pré-tratamento em ultrassom (45 kHz) e 16 horas de extração em maceração.



Fonte: Própria.

Tabela 5 - Tentativa de identificação de metabólitos via UPLC-QToF-MSE presentes em extrato de casca de cebola utilizando pré-tratamento em ultrassom.

Pico	tr (min)	Modo de ionização negativo				Modo de ionização positivo				Fórmula molecular	Identificação	Tempo de extração		Referências
		[M-H] ⁻	[M-H] ⁻	MS/MS	Erro (ppm)	[M+H] ⁺	[M+H] ⁺	MS/MS	Erro (ppm)			1 h	16 h	
		Observado	Calculado			Observado	Calculado							
1	1,20	-	-	-	-	178,0538	178,0538	-	7,9	C ₆ H ₁₁ O ₃ S	Cycloallin	✓	✓	KIM et al. 2016
2	2,47	153,0185	153,0188	153; 109	2,0	-	-	-	-	C ₇ H ₆ O ₄	ac. Protocatecuico	✓	✓	SIMIN et al. 2013
3	3,51	625,1396	625,1405	463; 301; 271	1,4	-	-	-	-	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	quercetina-3,4`- diglicosídeo	✓	✓	KUHN et al. 2014
4	3,54	-	-	-	-	465,1033	465,1033	463; 301; 281; 179	-	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	quercetin-4- glucosideo	✓	✓	KUHN et al. 2014
5	3,56	317,0312	317,0297	317; 179	4,7	-	-	-	-	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	miricetina	✓	✓	SIMIN et al. 2013
6	3,78	639,1574	639,1561	639; 477; 315; 300; 357; 519 301; 179; 151; 273; 257	2,0	-	-	-	-	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₇	isorhamnetin-3,4`- diglucoside	✓	✓	KUHN et al 2014
7	4,16	301,0349	301,0348	179; 151; 273; 257	8,0	-	-	-	-	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	quercetina	✓	✓	KUHN et al 2014
8	4,28	-	-	-	-	240,1026	240,1026	-	4,2	C ₁₀ H ₁₄ CIN ₅	methylated imidacloprid	✓	✓	THURMAN et al 2013

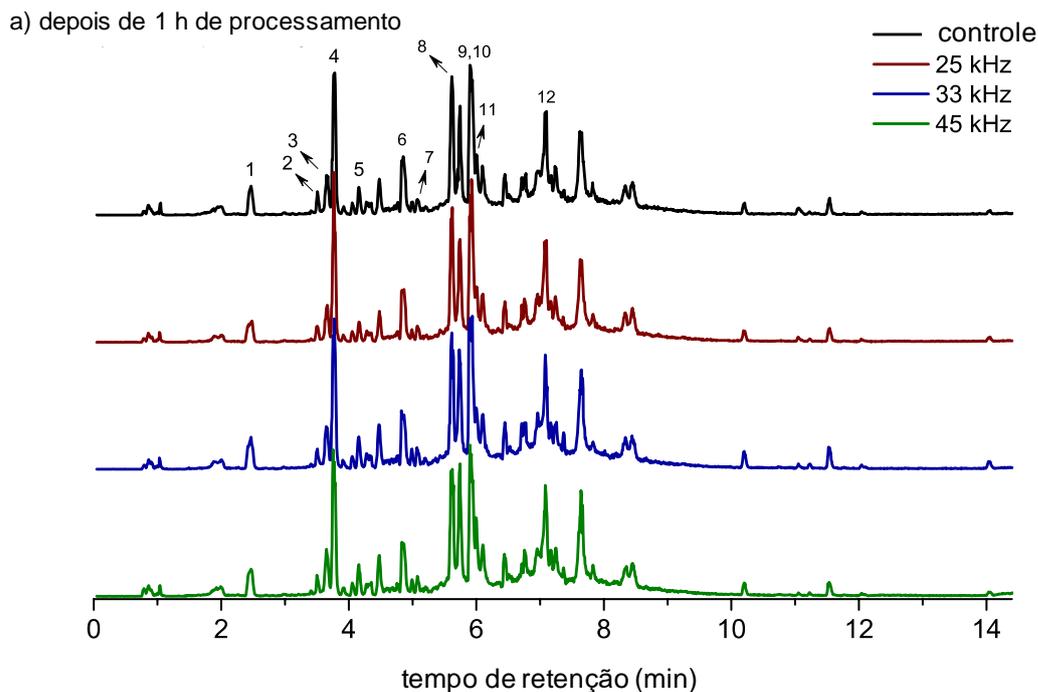
9	4,37	193,0522	193,0501	134	10,9	-	-	-	-	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	ác. ferúlico	✓		SIMIN et al 2013
10	4,39	167,0321	167,0344	108	13,8	-	-	-	-	C ₈ H ₈ O ₄	ác. vanílico	✓		SIMIN et al 2013
11	4,48	-	-	-	-	303,0401	303,0505	-	4,6	C ₁₅ H ₉ O ₇	quercetina	✓	✓	FARAG et al 2017
12	4,51	-	-	-	-	447,0927	447,0927	285	0,0	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₁	kaempferol-O-glucoside	✓	✓	FARAG et al 2017
13	4,80	463,0882	463,0877	463; 301; 271; 179; 151	1,1	-	-	-	-	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	quercetina-4'-glucosideo	✓		KUHN et al 2014
14	5,08	477,1040	477,1033	315; 299	1,5	-	-	-	-	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	isorhamnetin-4'-glucoside	✓		KUHN et al 2014
15	5,62	299,0193	299,0192	-	0,3	-	-	-	-	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	NI	✓	✓	
16	5,90	301,0349	301,0348	301; 179; 151; 273; 257	0,3	-	-	-	-	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	quercetina	✓	✓	KUHN et al 2014
17	5,93	-	-	-	-	287,0559	287,0556	161; 175	1,0	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	kaempferol	✓	✓	FARAG et al 2017
18	5,94	301,0341	301,0348	301; 179; 151; 273; 257	2,3	-	-	-	-	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	quercetina (isômero)	✓	✓	KUHN et al 2014
19	9,43	-	-	-	-	117,0730	117,0738	118; 117; 116; 113; 97; 85;	6,8	C ₆ H ₁₂ S	3-[(1-methylethyl)thio]-1-propene	✓	✓	CHU et al 2015

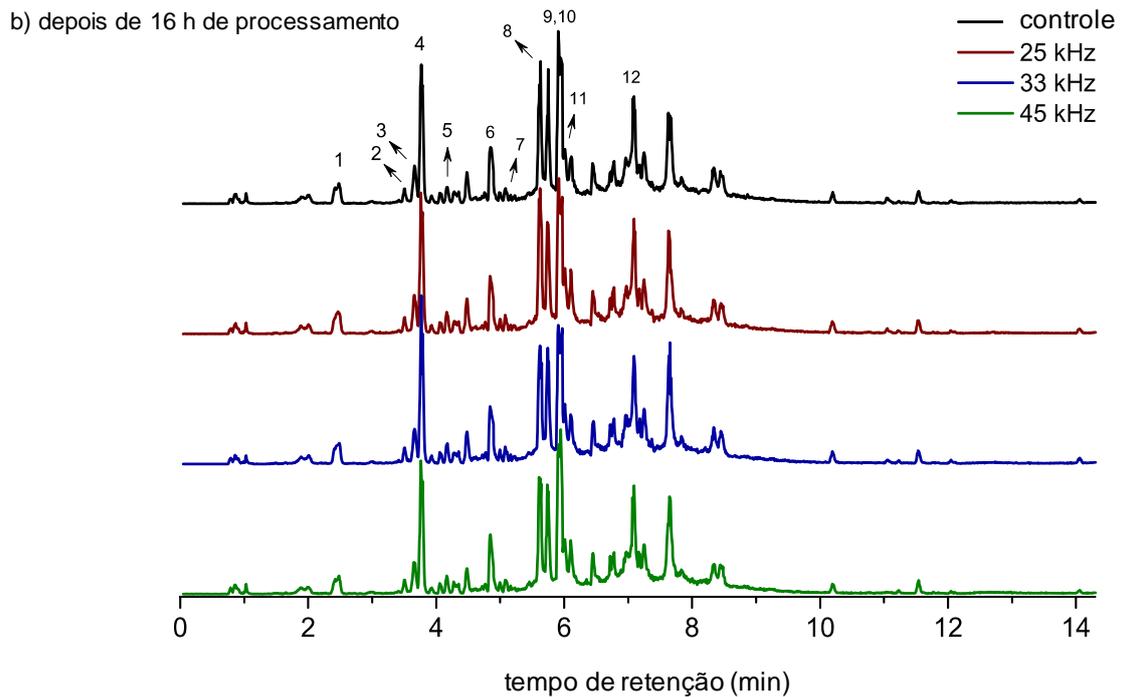
20	13,79	-	-	-	-	283,2643	283,2637	74; 73; 59; 57; 41	-	2,1	$C_{18}H_{34}O_2$	ác.oleico	✓	✓	ZHANG et al 2016
----	-------	---	---	---	---	----------	----------	--------------------------	---	-----	-------------------	-----------	---	---	---------------------

4.2.2 Análise Quimiométrica

As Figuras 23a e 23b apresentam cromatogramas típicos de extratos de cebola após 1 h e 16 h de processamento, respectivamente, ambos adquiridos usando o modo de ionização negativa, além disso, apresentam duas comparações entre os cromatogramas dos mesmos extratos sob diferentes potências de processamento: controle (não processado); 25 kHz; 33 kHz; e 45 kHz. De acordo com relatos anteriores, alguns dos principais compostos foram detectados e caracterizados nos extratos da cebola analisados por UPLC-qTOF-MS. .

Figura 23 - Cromatogramas dos extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativa após 1 h (a) e 16 h (b) de processamento.





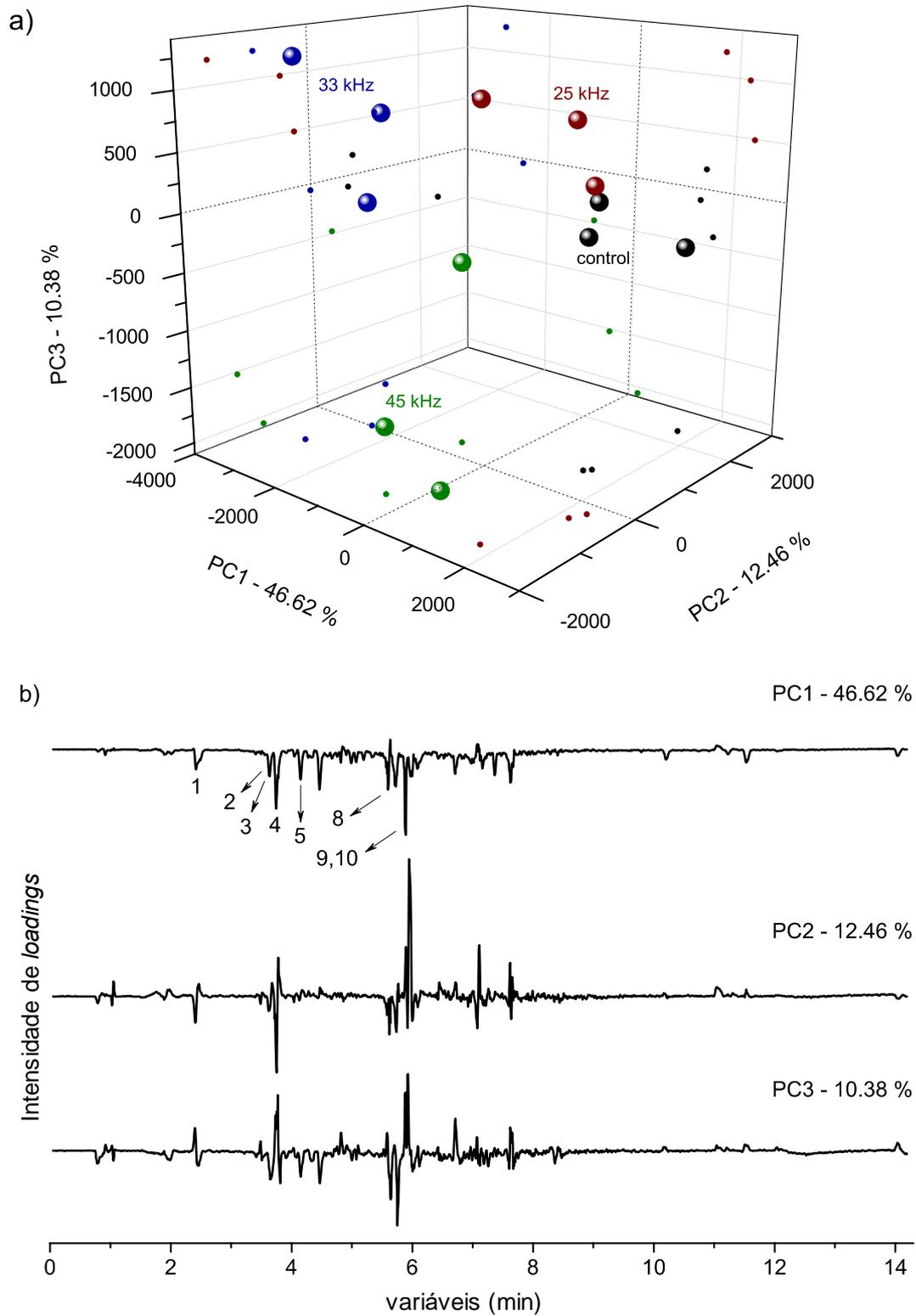
Devido à complexidade dos dados dos cromatogramas e similaridade entre os cromatogramas, a abordagem multivariada não supervisionada nomeada como Análise de Componentes Principais (PCA) foi aplicada à exploração não direcionada do efeito de diferentes processamentos de ultrassom na extração de compostos orgânicos de cebolas, variando o tempo de aplicação e potência. As Figuras 24 e 25 ilustram os resultados da avaliação do PCA usando o modo de ionização negativa após 1 h e 16 h de processamento, respectivamente. Os gráficos dos *scores* foram apresentados na letra “a” com extratos de controle na cor preta, potência ultrassônica de 25 kHz em vermelho, 33 kHz em azul e 45 kHz em verde, e os respectivos gráficos de *loadings* foram apresentados em forma de linha na letra “b”.

Os gráficos dos *scores* para o tempo de 1 hora (FIGURA 24a) e 16 horas (FIGURA 25a) ilustram que os extratos apresentaram posicionamento semelhante de acordo com a separação das amostras à parte do modo de ionização, com o eixo PC1 relacionado à variação da potência ultrassônica. O gráfico de *scores* correspondente ao tempo de pré-tratamento de 1 h, apresenta PC1 como responsável por 46, 62% da variação entre as amostras e todas as amostras se encontram em *scores* negativo. De acordo com PC1, o grupo correspondente as amostras de pré-tratamento com 33 kHz de frequência foi a condição mais favorável para a extração dos compostos em casca de cebola, uma vez este grupo de amostra se encontra mais afastado do eixo

centro do gráfico. As amostras identificadas no gráfico de *loadings* de PC1 (FIGURA 24b) está condizente com a localização dos grupos de amostras no gráfico de *scores*. Como esses picos estão direcionados para região negativo do gráfico de *loadings*, sendo estes melhores extraído com pré-tratamento em ultrassom com frequência de 33 kHz.

Em relação ao gráfico de *scores* de PC2, este corresponde a 12,46% da variação entre as amostras, somente o grupo de amostras correspondente a amostra controle ficou na região de *scores* positivo, as amostras que sofreram pré-tratamento em ultrassom estão localizadas em *scores* negativo. O gráfico de *scores* de PC3 que corresponde a 10,38% desta variação, por sua vez, apresentou em *scores* negativo os grupos com pré-tratamento de 25 kHz e 33 kHz, a amostra controle apresentou comportamento intermediário suas amostras ficaram localizadas entre as regiões de *scores* positivo e negativo. Em região de *scores* negativo está localizada as amostras correspondente ao pré-tratamento em ultrassom com frequência de 45 kHz. O gráfico de *loadings* de PC2 e PC3 apresenta picos correspondentes a compostos que são melhores extraídos nas condições de grupos que estão localizados em *scores* negativos e compostos melhores extraídos nas condições de grupos que estão localizados em *scores* positivos.

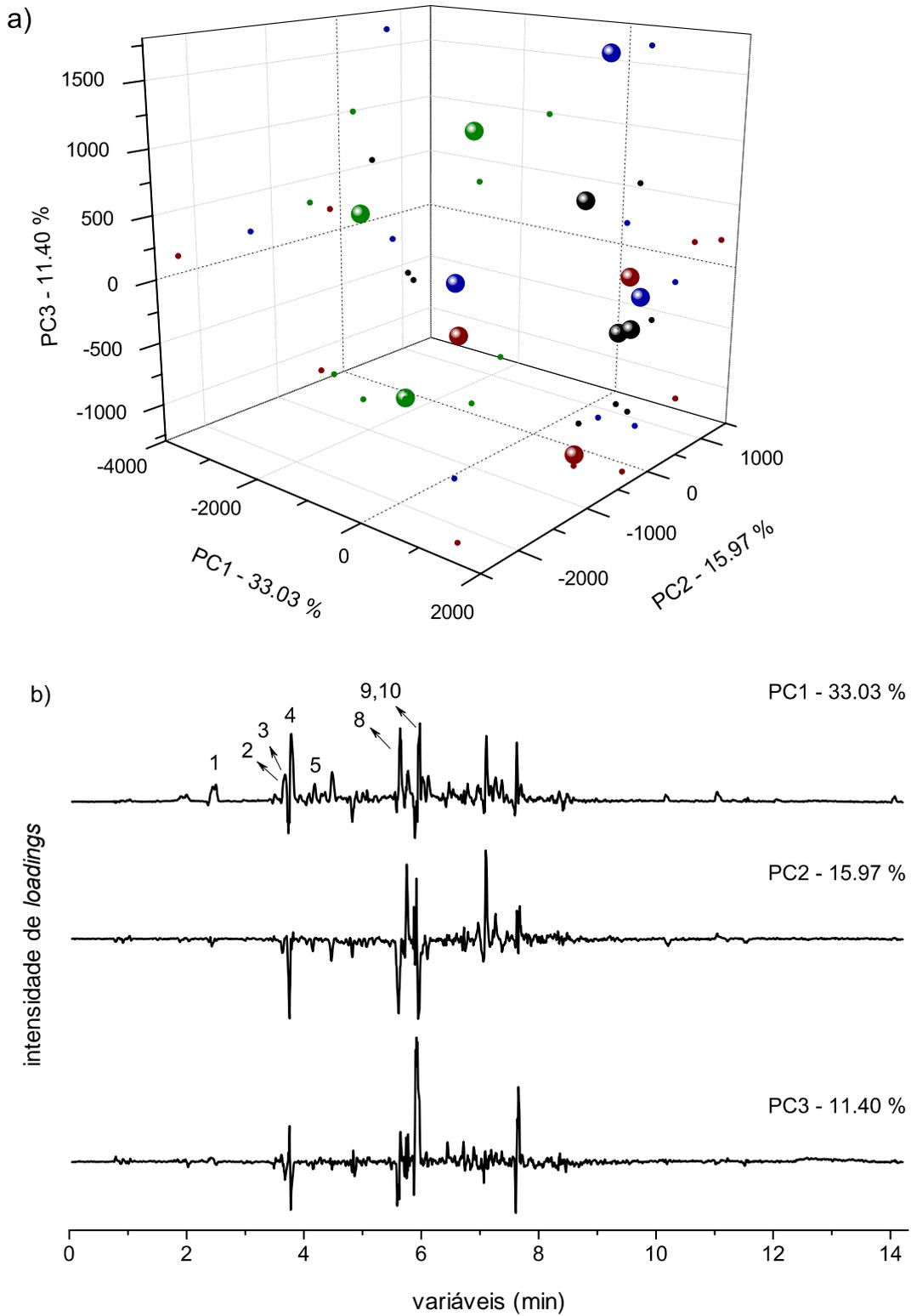
Figura 24 - Gráfico de scores PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de loadings (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativa e avaliando o tempo de processamento de 1 hora.



Os gráficos representados na Figura 25 corresponde a amostras com de tempo de extração em maceração dinâmica de 16 horas e identificados em modo de ionização negativo. A Figura 25a corresponde ao gráfico de componentes principais na qual 60,4% da variação total entres as amostras está representada. Desta variação total, o gráfico de PC1 representa 33,03% desta variação sendo os grupos de amostras controle, 25 kHz e 33 kHz localizada em região de *scores* positivo e o grupo correspondente a 45 kHz localizada em região de *scores* negativo. Tanto o grupo que sofreu pré-tratamento de 25 kHz quanto ao grupo que sofreu pré-tratamento de 45 kHz em ultrassom são as melhores condições para extração dos compostos presentes em casca de cebola com tempo de 16 horas em maceração dinâmica de acordo com PC1. Uma vez que estes grupos estão mais afastados do eixo principal, ao analisarmos o gráfico de *loadings* (FIGURA 25b) observamos que a maioria dos compostos estão direcionados para região positiva do gráfico desta forma 25 kHz é melhor condição de extração dos compostos em comparação a 45 kHz.

Os componentes principais 2 e 3 que representam 15,97% e 11,40%, respectivamente, da variação entre as amostras ajudaram a destacar a variabilidade amostral do processo ressaltando os grupos controle e 33 kHz em PC2 que se encontram mais afastado do eixo principal na região de *scores* positiva e com amostras entre si próximas, e em PC3 uma maior concentração de amostras presente em *scores* negativo, porém, próximo ao eixo central. A avaliação dos gráficos de *scores* e *loadings* para ambos os tempos de extração mostrou que os resultados obtidos após 1 h de processamento foi mais relevante, apresentando um aumento na quantidade dos compostos ácido protocatecuico (1), quercetina-3,4'-diglucosídeo (2), miricetina (3), isorhamnetin-3,4'-diglucosídeo (4), NI (5), quercetina-4-glucoside (6), isorhamnetin-4'-glucosídeo (7), NI (8) e quercetina (9) com seu isômero (10). A análise quimiométrica para o modo positivo foi realizada, porém, não houve separação entre as amostras.

Figura 25 - Gráfico de scores PC1 vs PC2 com projeções nos respectivos planos (a) e o gráfico de loadings (b) dos sistemas de coordenadas para os extratos de casca de cebola adquiridos usando o modo de ionização negativa e avaliando o tempo de processamento de 16 horas.



5 CONCLUSÃO

Concluimos que o impacto causado pelo pré-tratamento utilizando o processo de ultrassom, influenciou na extração de compostos fenólicos presentes nas amostras. De um modo geral a frequência de 45 kHz, dentre os utilizadas, foi o que mais influenciou no processo de extração, uma vez que a energia desprendida da implosão das bolhas é maior em relação as frequências de 25 kHz e 33 kHz. Porém, ácido cafeico e *p*-cumárico presentes em casca de batata foram melhores extraídos em frequência de 25 kHz.

Desta forma as amostras da casca de batata apresentaram caracterizados 12 compostos no modo negativo e 5 compostos no modo positivo para os tempos de 1 h e 16 h. A análise quimiométrica foi responsável por 79,65% e 84,86% da variação total entre as amostras no modo negativo e positivo para 1 h de extração, respectivamente, e 74,46% e 85,97% da variação total no modo negativo e positivo, respectivamente, para 16 h de extração em maceração dinâmica.

Nos extratos provenientes da casca de cebola, foram caracterizados 12 compostos no modo negativo e 8 compostos no modo positivo em ambos os tempos de extração. A quimiometria apresentou uma variação total de 69,46% e 60,4% entre as amostras para 1 h e 16 h em maceração dinâmica, respectivamente. A quimiometria realizada na identificação do modo positivo não apresentou diferença significativa.

REFERÊNCIAS

- ALBA, A. F. Chromatographic-mass spectrometric food analysis for trace determination of pesticide residues, **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 43, p.1-487, 2004.
- ALBISHI, T.; JOHN, J. A.; AL-KHALIFA, A. S.; SHAHIDI, F. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. **Journal of functional foods**, 5, p. 1191-1203, 2013.
- AL-HEN, K.; FUENZALIDA, C.; HESS, S.; CONTRERAS, A.; VEJA-GÁLVEZ, A.; LEMUS-MONDACA, R. Antioxidant capacity and total phenolic compounds of twelve selected potato landrace clones grown in southern Chile. **Chilean Journal of Agricultural Research**, n. 72, p. 3-9, 2012.
- ALVES FILHO, E.G.; SILVA, L. M. A.; CHOZE, R.; LIÃO, L. M.; HONDA, N. K.; ALCANTRA, G. B., Discrimination of sugarcane according to cultivar by ¹H NMR and chemometric analyses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n.23, v. 2, p. 273-279, 2012.
- AL-WESHAHY, A.; EL-NOKETY, M.; BAKHETE, M.; RAO, V. Effect of storage on antioxidant activity of freeze-dried potato peels. **Food Research International**, n. 50, p. 507-512, 2013.
- BAIANO, A. Recovery of biomolecules from food wastes: a review. **Molecules**, v. 9; p 14821-14842, 2014.
- BELHUMEUR, P. N.; HESPANHA, J. P; KRIEGMAN, D. J. Eigenfaces vs. fisher-faces: recognition using class specific linear projection, IEEE Trans. **Pattern Anal. Mach. Intell**, n.19, v.7, p.711–720, 1997.
- BENDICHO, C.; LAVILLA, I. Ultrasound Extractions. **Academic Press – Universidade de Vigo**, p. 1-7, 2000.
- BENITEZ, V.; MOLLÁ, E.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; AGUILERA, Y.; LÓPEZ-ANDRÉU, F. J.; COOLS, K.; TERRY, L. A.; ESTEBAN, R. M. Characterization of industrial onion wastes (*Allium cepa* L.): Dietary fibre and bioactive compounds. **Plant Foods for Human Nutrition (Formerly Qualitas Plantarum)**, n. 66 p. 48-57, 2011.
- BONACCORSI, P.; CARISTI, C.; GARGIULLI, C.; LEUZZI, U. Flavonoid glucoside profile of southern Italian red onion (*Allium cepa* L.). **Journal of Agricultural & Food Chemistry**, n. 53, p. 2733–2740, 2005.
- BONACCORSI, P.; CARISTI, C.; GARGIULLI, C.; LEUZZI, U. Flavonol glucosides in *Allium* species: A comparative study by means of HPLC-DAD-ESI-MS-MS. **Food Chemistry**, 107, p. 1668-1673, 2008.

BROWN, G. World potato congress dubs potatoes an important food for a huge market. **Spudman Magazine**, 2004.

BUCKSETH, T.; SHARMA, A. K.; PANDEY, K. K.; SINGH, B. P.; MUTHURAJ, R. Methods of pre-basic seed potato production with special reference to aeroponics – A review. **Scientia Horticulturae**, n. 204, p. 79-87, 2016.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; FABIANO-TIXIER, A. S.; PIERSON, J. T.; BILY, A. Green extraction: from concepts to research, education, and economical opportunities. **Green Extraction of Natural Products: Theory and Practice**, p. 1-36, 2015.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; SICAIRE, A. G.; MEULLEMIESTRE, A.; FABIANO-TIXIER, A. S.; ABERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 34, p. 540-560, 2017.

CHEN, S.; SUN, T. Class-information-incorporated principal component analysis. **Neurocomputing**, v. 69, p. 216–223, 2005.

CHUNG, I. M.; KIM, J. K.; JIN, Y. I.; OH, Y. T.; PRABAKARAN, M.; YOUN, K. J.; KIM, S. H. Discriminative study of a potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivation region by measuring the stable isotope ratios of bio-elements. **Food Chemistry**, n. 212, p. 48-57, 2016.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

CRUM, L. A. Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 2, p. 147-152, 1995.

DEPCZYNSKI, U.; FROST, V. J.; MOLT, K. Genetic algorithms applied to the selection of factors in principal component regression. **Analytical Chimica Acta**, v. 420, p. 217-227, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Cultivo da cebola do Nordeste. **Embrapa Semi-Árido - Sistema de Produção**, 3ª edição, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema de produção da batata. **Embrapa Hortaliças - Sistema de Produção (INFOTECA-E)**, 2ª edição, 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Mushroom cultivation for people with disabilities: a training manual**, 2001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Onion: Post-harvest Operations**, 2003.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
International Year or The Potato, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
FAOSTAT – Production Crops, 2011.

FOUKARAKI, S. G.; COOLS, K.; TERRY, L. A. Differential effect of ethylene supplementation and inhibition on abscisic acid metabolism of potato (*Solanum tuberosum* L) tubers during storage. **Postharvest Biology and Technology**, n. 112, p. 87-94, 2016.

FREITAS, S. T.; BISOGNIN, D. A.; GÓMES, A. C. S.; SAUTTER, C. K.; COSTA, L. C.; RAMPELOTTO, M. V. Qualidade para processamento de clones de batata cultivados durante a primavera e outono no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 80-85, 2006.

FRIEDMAN, M. Potato glycoalkaloids and metabolites: role in the plant and in the diet. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 54, p. 8655-8681, 2006.

FRITSCH, C.; STAEBLER, A.; HAPPEL, A.; MÁRQUEZ, M. A. C.; AGUILÓ-AGUAYO, I.; ABADIAS, M.; GALLUR, M.; CIGOGNINI, I. M.; MONTANARI, A.; LÓPEZ, M. SJ.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; BRINTON, N.; LUENGO, E.; SISTI, L.; FERRI, M.; BELOTTI, G. Processing, Valorization and Application of bio-waste derived compounds from potato, tomato, olive and cereals: A review. **Sustainability**, n. 9, p.1-46, 2017.

GÓMEZ-CARAVACA, A.M.; VERARDO, V.; BENDINI, A.; TOSCHI, T.G. From wastes to added value by-products: An overview on chemical composition and healthy properties of bioactive compounds of olive oil chain by-products. **In Virgin Olive Oil: Production, Composition, Uses and Benefits for Man**; De Leonardis, A., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, pp. 301–334, 2014.

GORINSTEIN, S.; LEONTOWICZ, M.; NAMIESNIK, J.; NAJMAN, K.; DRZEWIECKI, J.; CVIKROVÁ, M.; MARTINCOVÁ, O.; KATRICH, E.; TRAKHTENBERG, S. Comparison of the main bioactives compounds and antioxidant activities in garlic and white and red onions after treatment protocols. **J. Agric. Food Chem.**, n.56, p. 4418-4426, 2008.

HE, X.; YAN, S.; HU, Y.; NIYOGI, P.; ZHANG, J. H. Face recognition using laplacianfaces, **IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell**, n. 27, v. 3, p. 328–340, 2005.

HOSSAIN, M. B.; BRUNTON, N. P.; PATRAS, A.; TIWARI, B.; O'DONNELL, C. P.; MARTIN-DIANA, A. B.; BARRY-RYAN, C. Optimization of ultrasound assisted extraction of antioxidant compounds from marjoram (*Origanum majorana* L.) using

response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 19, p. 582-590, 2012.

HOSSAIN, M. B.; TIWARI, B. K.; GANGOPADHYAY, N.; O'DONNELL, C. P.; BRUNTON, N. P.; RAI, D. K. Ultrasonic extraction of steroidal alkaloids from potato peel waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 21, p. 1470-1476, 2014.

HUANG, S.; YANG, D.; YONGXIN, G.; ZHANG, X. Combined supervised information with PCA via discriminative component selection, **Information Processing Letters**, n. 115, p. 812-816, 2015.

HUSEYIN, B. *p*-Coumaric acid in cereals: presence, antioxidant and antimicrobial effects. **International Journal of Food Science and Technology**, n. 50, p. 2323-2338, 2015.

INCE, A. E.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Comparison of microwave and ultrasound-assisted extraction techniques for leaching of phenolic compounds from nettle. **Journal Food Science Technology**, n. 51, v. 10, p. 2776-2782, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE.
Levantamento Sistemático de Produção Agrícola. IBGE, 2017.

JARBAR, S.; ABID, M.; WU, T.; HASHIM, M. M.; SAEEDUDDIN, M.; HU, B.; LEI, S.; ZENG, X. Ultrasound-assisted extraction, of bioactive compounds and antioxidants from carrot pomace: A response surface approach. **Journal of Food Processing and Preservation**, n. 39, p. 1878-1888, 2015.

JOLLIFFE, I. Principal Component Analysis. **International Encyclopedia of Statistical Science**, p.1094–1096, 2011.

KANATT, S. R.; CHANDER, R.; RADHAKRISHNA, P.; SHARMA, A. Potato peel extract: a natural antioxidant for retarding lipid peroxidation in radiation processed lamb meat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 53, p. 1499–1504, 2005.

KEIJBETS, M. J. H. Potato processing for the consumer: Developments and future challenges. **Potato Research**, n. 51, p. 271-281, 2008.

KING, J. C.; SLAVIN, J. L. White potatoes, human health, and dietary guidance. **Advances in Nutrition: An International Review Journal**, n. 4, v.3, p. 393-401, 2016.

KIRALJ, R.; FERREIRA, M. M. C. The past, presente, and future of chemoetrics worldwide: some etymological, linguistic, and bibliometric investigation. **Journal of Chemometrics**, n. 20, p. 247-272, 2006.

KUMAR, N.; BANSAL, A.; SARMA, G. S.; RAWAL, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: n overview. **Talanta**, n. 123,p. 186-199, 2014.

KUHN, S.; WOLLSEIFEN, H. R.; GALENSA, R.; SCHULZER-KAYSERS, N.; KUNZ, B. Adsorption of flavonols from onion (*Allium cepa* L.) processing residues on a macroporous acrylic resin. **Food Research International**, n. 65, p. 103-108, 2014.

KUIJPERS, M. W. A.; KEMMERE, M. F.; KEURENTJES, J. T. F. Calorimetric study of the energy efficiency for ultrasound-induced radical formation. **Ultrasonics**, v.40, p. 675-678, 2002.

KUMAR, V. P.; PRASHANTH, K. V. H.; VENKATESH, Y. P. Structural analyses and immunomodulatory properties of fructo-oligosaccharides from onion (*Allium cepa*). **Carbohydrate Polymers**, n. 117, p. 115-122, 2015.

KUMAR, D.; SINGH, V.; SINGH, R. P.; SINGH, B. P.; NAIK, P. S. Performance of in vitro plantlets for production of mini-tubers in vector free environment. **Potato Journal**, n. 34, p. 131-132, 2007.

LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementation. **Bioresource Technology**, n. 87, p. 167-198, 2003.

LEONG, T.; ASHOKKUMAR, M.; SANDRA, K. The fundamentals of power ultrasound – a review. **Acoustics Australia**, v. 39, n. 2, p. 54-63. 2011.

LUVIELMO, M. M.; BORGES, C. D.; SCHIAVON, M. V.; DE ARMAS, D. S.; PAIVA, F. F.; KROLOW, A. C. R.; FERRI, N. M. L. Características físico-químicas e sensoriais de batata frita da cultivar BRS Ana branqueada e revestida com metilcelulose. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-219, 2015.

MADER, J.; RAWER, H.; KROH, L. W. Composition of phenolic compounds and glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine during commercial potato processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 57, p. 6292-6297, 2009.

MAGNANI, C.; CORRÊA, M. A.; ISAAC, V.; SALGADO, H. Caffeic acid: A review of its potential use in medications and cosmetics. **Analytical Methods**, n.6, p. 3202-3210, 2014.

MALDONADO, A. F. S.; MUDGE, E.; GANZLE, M. G.; SCHIEBER, A. Extraction and fractionation of phenolic acids and glycoalkaloids from potato peels using acidified water/ethanol-based solvents. **Food Research International**, n. 64, p. 27-34, 2014.

McDONNELL, C.; TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology for bioactives and contaminants. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 76, p. 1-18, 2017.

MENG, D.; ZHAO, Q.; XU, Z. Improve robustness of sparse PCA by L1-norm maximization, **Pattern Recognit.** v. 45, p.487–497, 2012.

- MICHALSKA, A.; WOJDYLO, A.; BOGUCKA, B. The influence of nitrogen and potassium fertilization on the content of polyphenolic compounds and antioxidant capacity of coloured potato. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 47, p. 69-75, 2016.
- PANIWNYK, L.; CAI, H.; ALBU, S.; MASON, T. J.; COLE, R. The enhancement and scale up of the extraction of anti-oxidants from *Rosmarinus officinalis* using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 16, p. 287-292, 2009.
- PAWELCZYK, A. Eu policy and legislation on recycling of organic wastes to agriculture. **ISAH**, n. 1, p. 64-71, 2005.
- PEREZ, M. R.; REQUEIRO, J.; SIMAL, J.; RODRIGUES, A. S.; ALMEIDA, D. P. Increasing the added-value of onions as a source of antioxidant flavonoids: A critical review. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, n. 54, p. 1050-1062, 2014.
- RAMOS, L. S.; BEEBE, K. R.; CAREY, W. P.; EUGENIO, SÁNCHEZ, M.; ERICKSON, B. C.; WILSON, B. E., WANGEN, L. E.; KOWALSKI, B. R. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, n. 58, p. 294-315, 1986.
- REN, F.; PERUSSELLO, C. A.; ZHANG, Z.; KERRY, J. P.; TIWARI, B. K. Impact of ultrasound and blanching on functional properties of hot-air dried and freeze dried onions. **LWT- Food Science and Technology**, n. 84, p. 102-111, 2018.
- SAMARIN, A. M.; POORAZARANG, H.; HEMATYAR, N.; ELHAMIRAD, A. Phenolics in potato peels: Extraction and Utilization as Natural Antioxidants. **World Applied Sciences Journal**, n. 18, p. 191-195, 2012.
- SAMPSON, L.; RIMM, E.; HOLLMAN, P. C. H.; DE VRIES, J. H. M.; KATAN, M. B. Flavonol and flavone intakes in US health professionals. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 102, n. 10, p. 1414-1420, 2002.
- SCALBERT, A.; MANACH, C.; MORAND, C.; REMESY, C.; JIMENEZ, L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 45, p. 287-306, 2005.
- SCHIEBER, A.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds – Recent developments. **Trends in Food Science & Tecnology**, n.12, p.401-413, 2001.
- SCHIEBER, A.; SALDAÑA, M. D. A. Potato peels: A source of nutritionally and pharmacologically interesting compounds. **Food – Global Science Book**, v.2, p. 23-29, 2009.
- SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO, **Cebola – boletim**, 2015.

SHAHIDI, F. & NACZK, M. Phenolics in food and nutraceuticals. **Boca Raton, FL, USA: CRC Press Inc.**, p. 136-141, 2004.

SINGH, S.; PAUL, S. M.; MINHAS, J. S.; PANDEY, S. K. The potato – production and utilization in subtropics. **Metha Publishers**, p. 347-355, 2003.

SIMIN, N.; ORIC, D.; CETOJEVIC-SIMIN, D.; MIMICA-DUKIC, N.; ANACKOV, G.; BEARA, I.; MITIC-CULAFIC, D.; BOZIN, B. Phenolic profile, antioxidante, anti-inflammatory and cytotoxic activities of small yellow onion (*Allium flavum* L. subsp. *flavum*, *Alliaceae*). **LWT – Food Science and Technology**, n. 54, p. 139-146, 2013.

SOLTOFT, M.; CHRISTENSEN, J. H.; NIELSEN, J.; KNUTHSEN, P. Pressurised liquid extraction of flavonoids in onions. Method development and validation. **Talanta**, n. 80, p. 269-278, 2009.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

TIWARI, B. K. Ultrasound: a clean, green extraction technology. **Trends in Analytical Chemistry**, n. 71, p. 100-109, 2015.

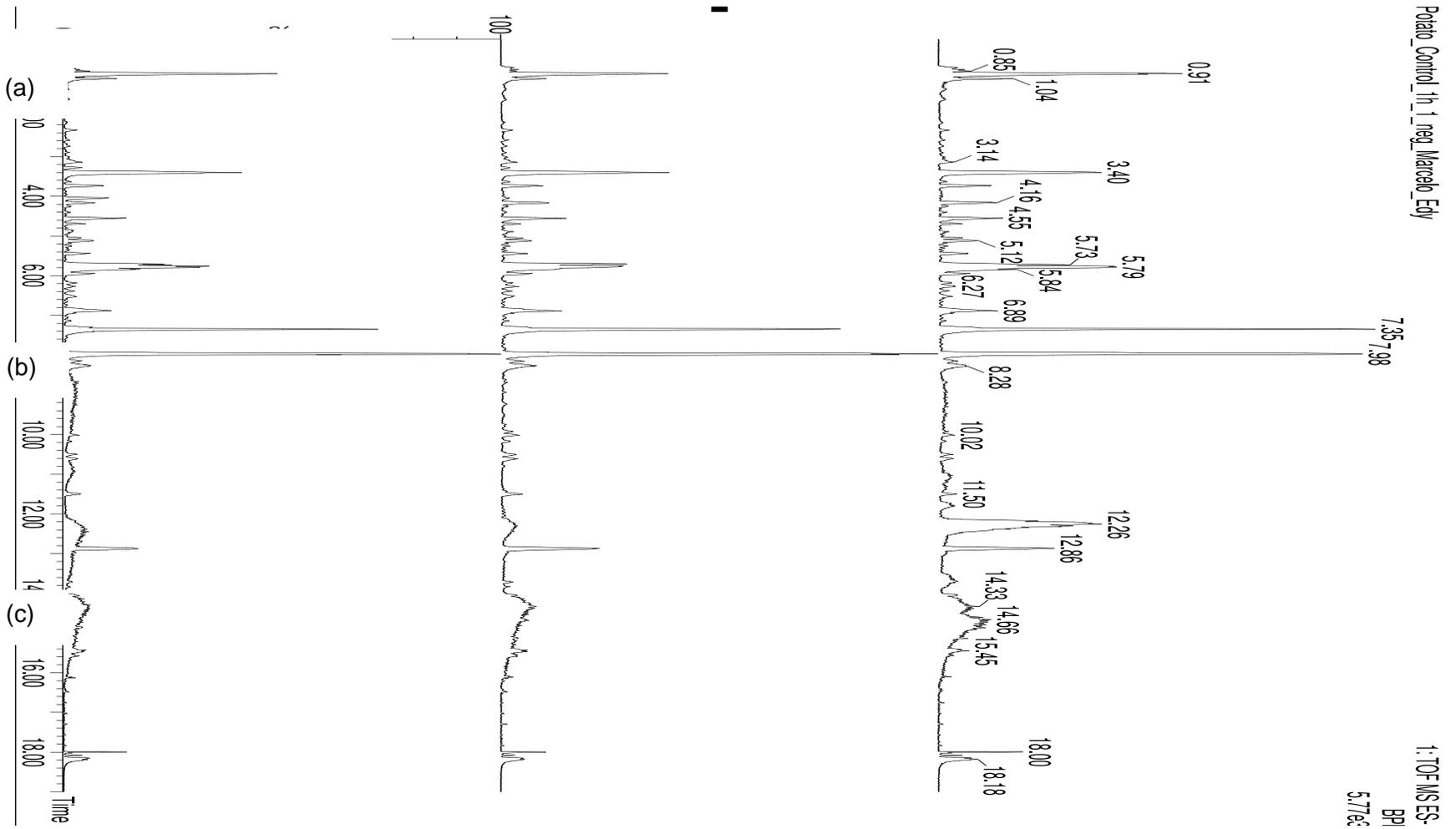
TOMA, M.; VINATORU, M.; PANIWNYK, L.; MASON, T. J. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 8; p. 137-142, 2001.

ZASS R.; SHASHUA A. Nonnegative sparse PCA, **Advances in Neural Information Processing Systems, NIPS**, p. 1561-1568, 2006.

ZHANG, S.; DENG, P.; XU, Y.; LU, S.; WANG, J. Quantification and analysis of anthocyanin and flavonoids compositions, and antioxidant activities in onions three different colors. **Journal of Integrative Agriculture**, n. 15, v. 9, p. 2175-2181, 2016.

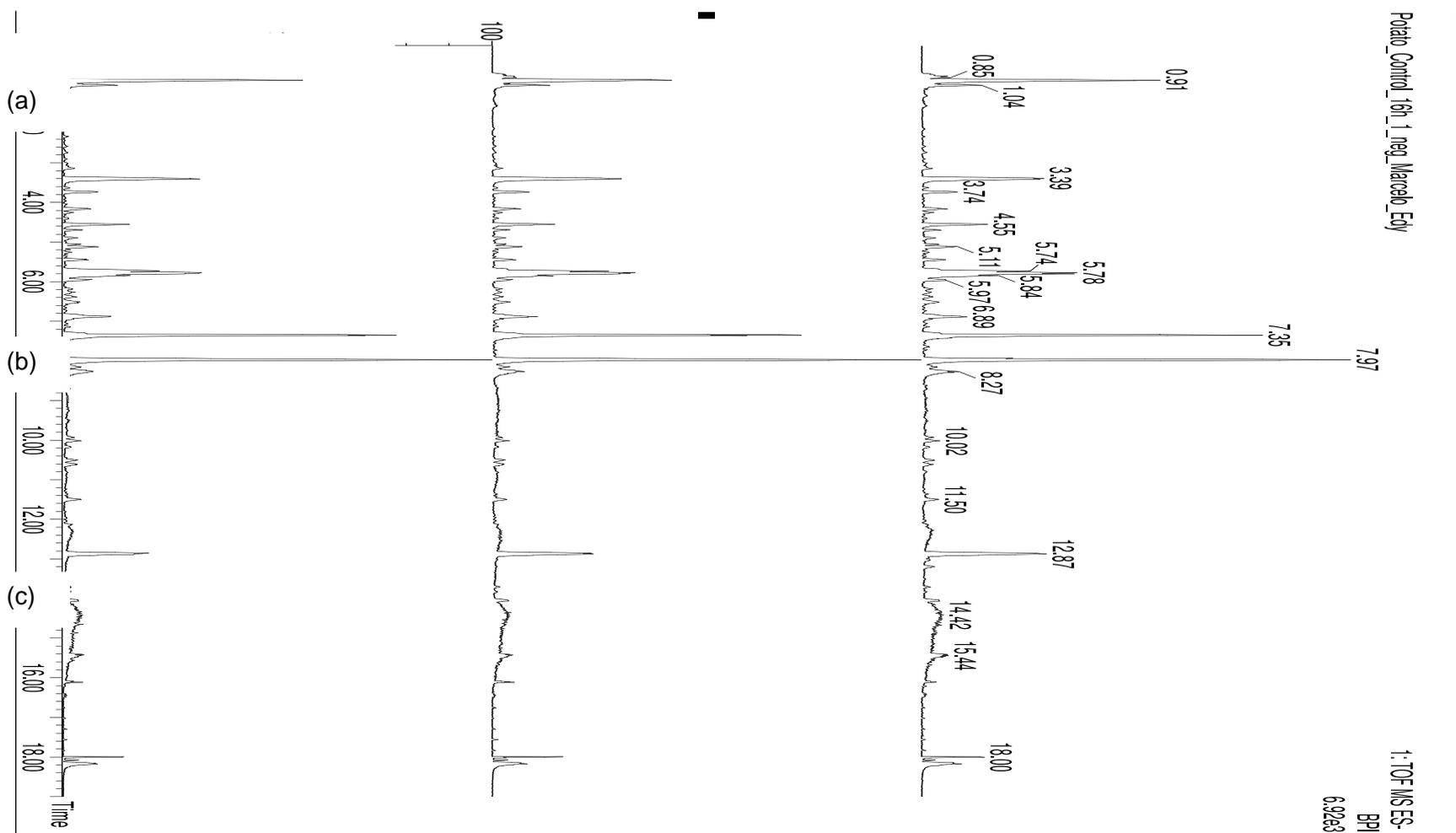
ZOU, H.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. Sparse principal component analysis, **Journal of Computational and Graphical Statistics**, v. 15, p. 265-286, 2005.

Anexo A - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de batata após 1 hora de extração em maceração usando modo de ionização negativo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



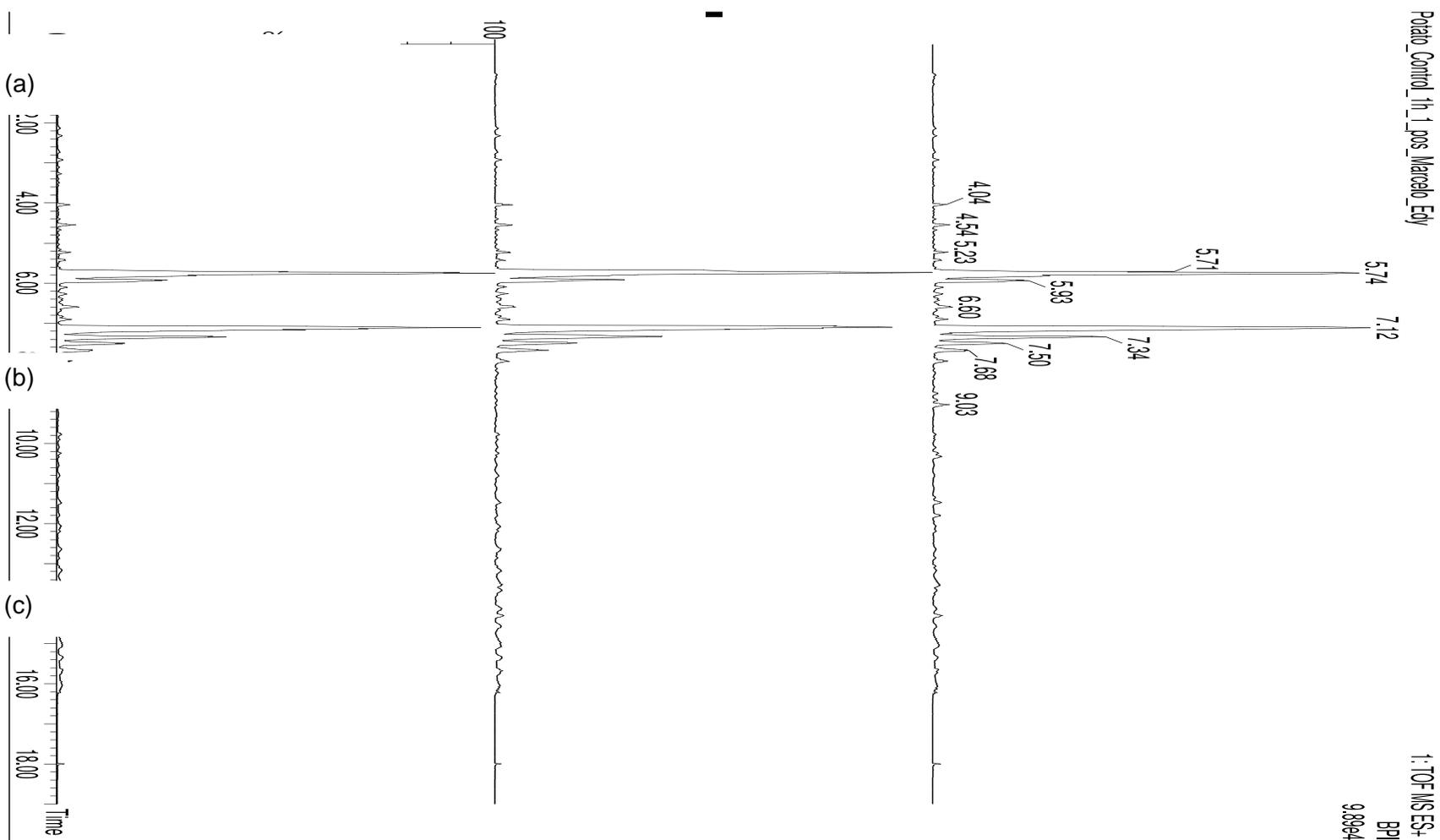
Fonte: Própria.

Anexo B - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de batata após 16 horas de extração em maceração usando modo de ionização negativo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



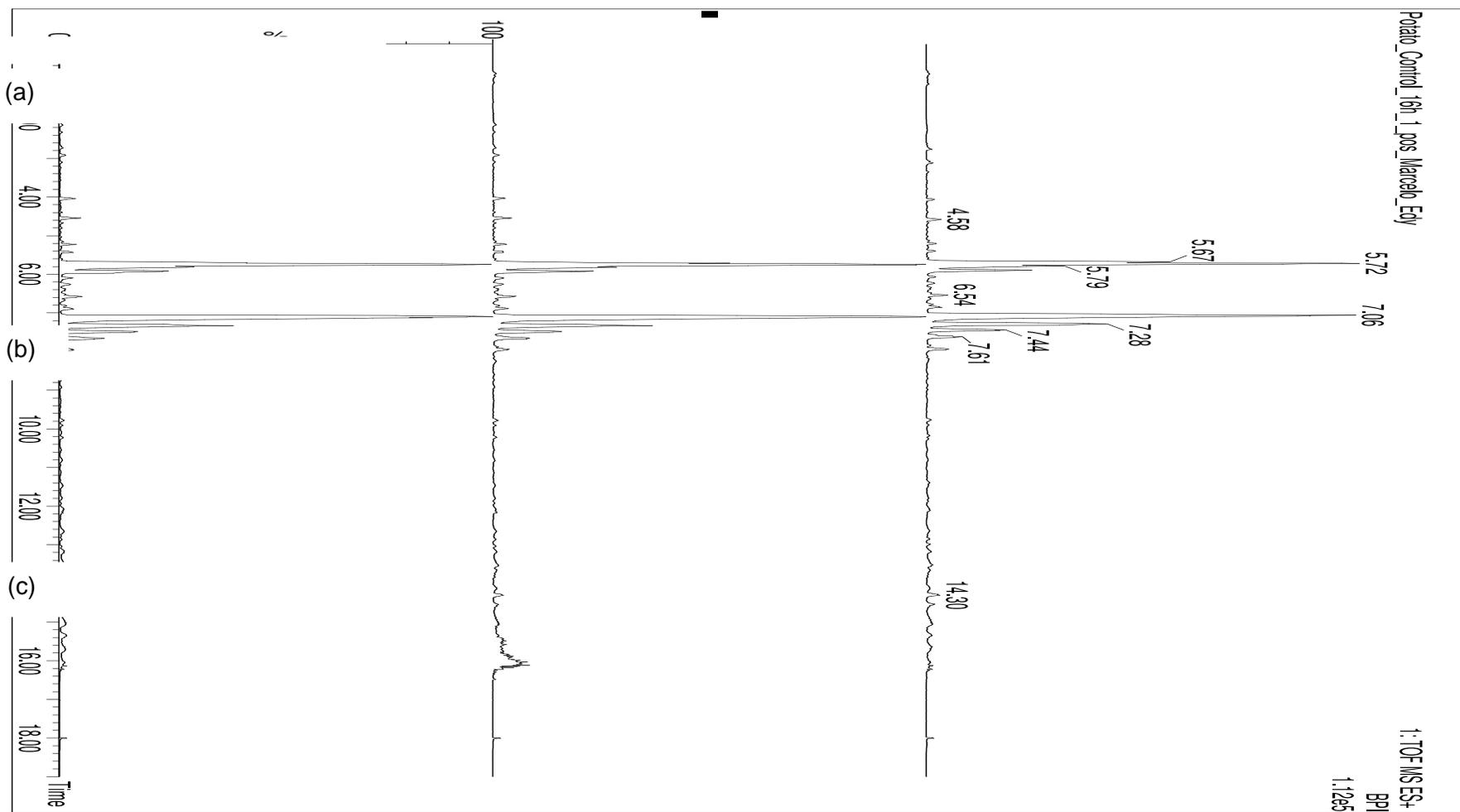
Fonte: Própria.

Anexo C - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de batata após 1 hora de extração em maceração usando modo de ionização positivo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



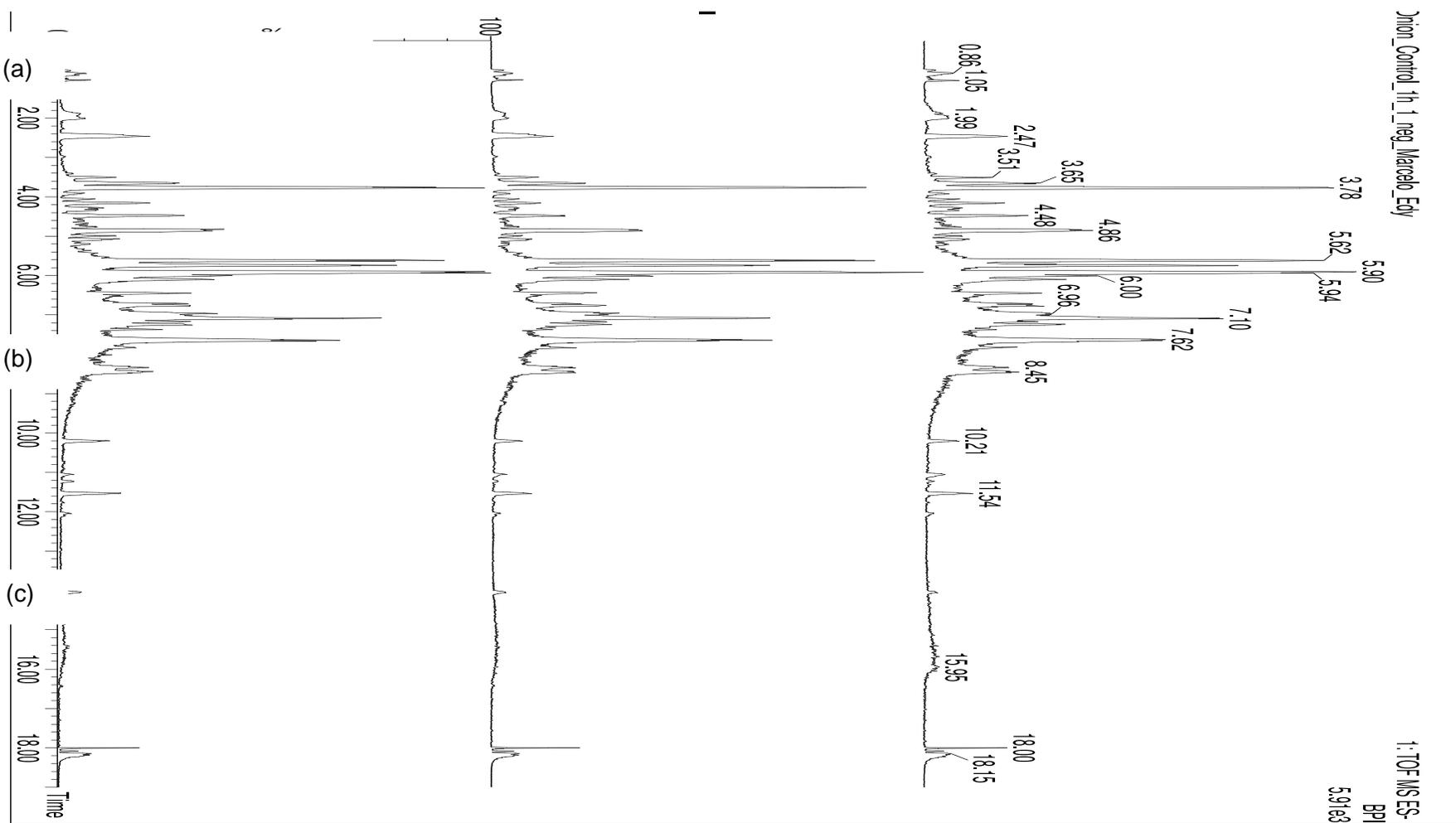
Fonte: Própria.

Anexo D - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de batata após 16 horas de extração em maceração usando modo de ionização positivo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



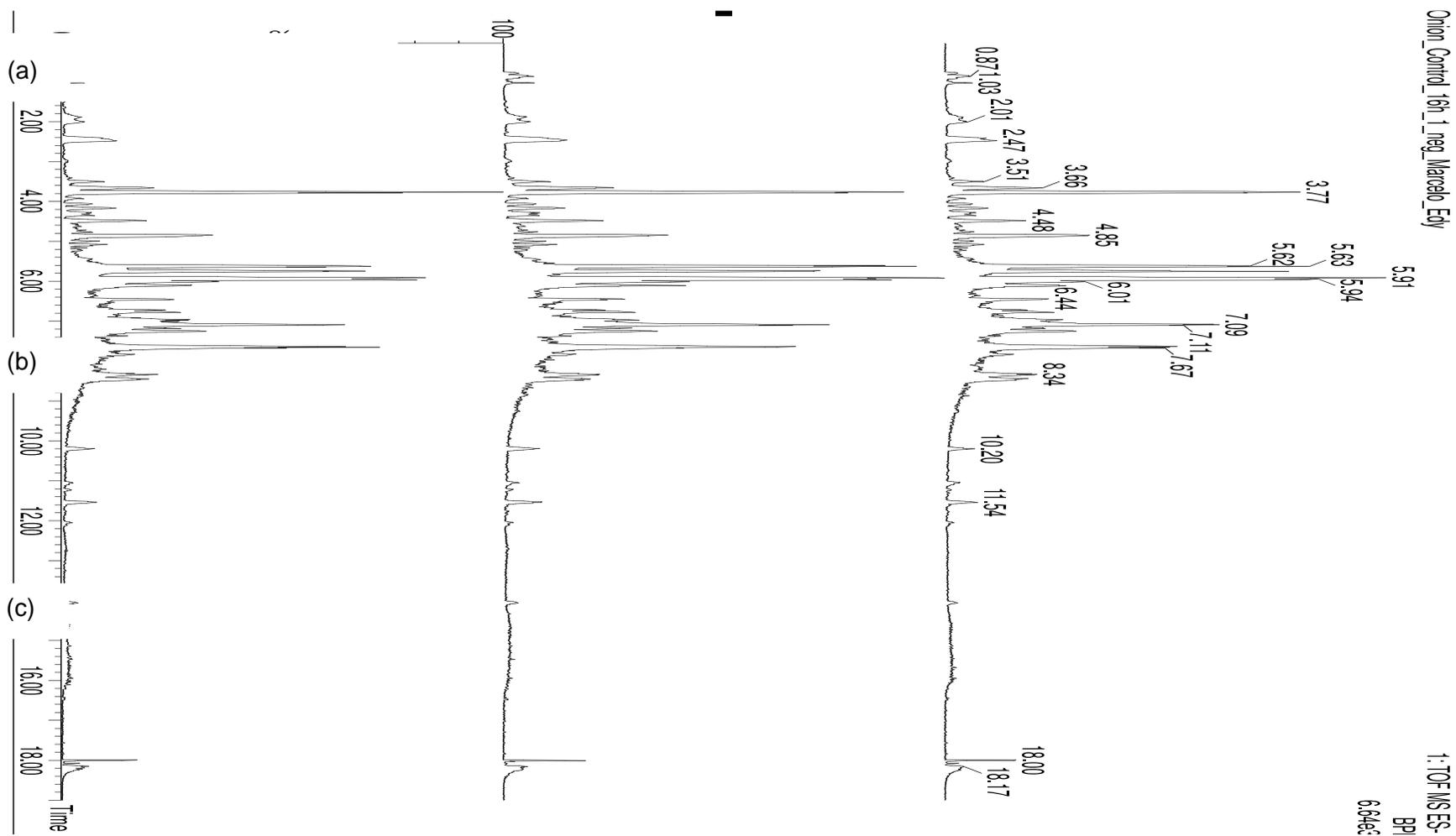
Fonte: Própria.

Anexo E - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de cebola após 1 hora de extração em maceração usando modo de ionização negativo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



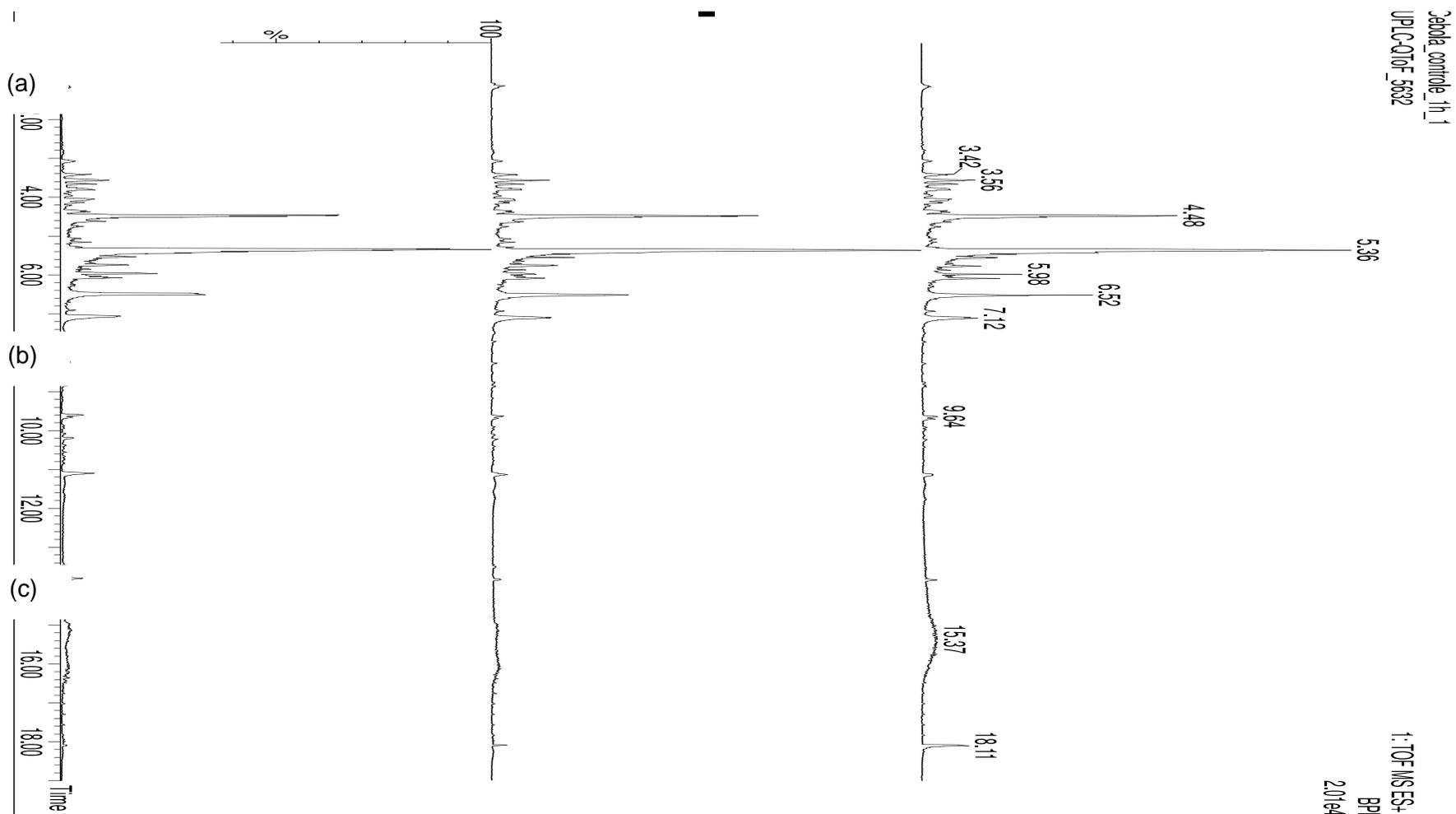
Fonte: Própria.

Anexo F - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de cebola após 16 horas de extração em maceração usando modo de ionização negativo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



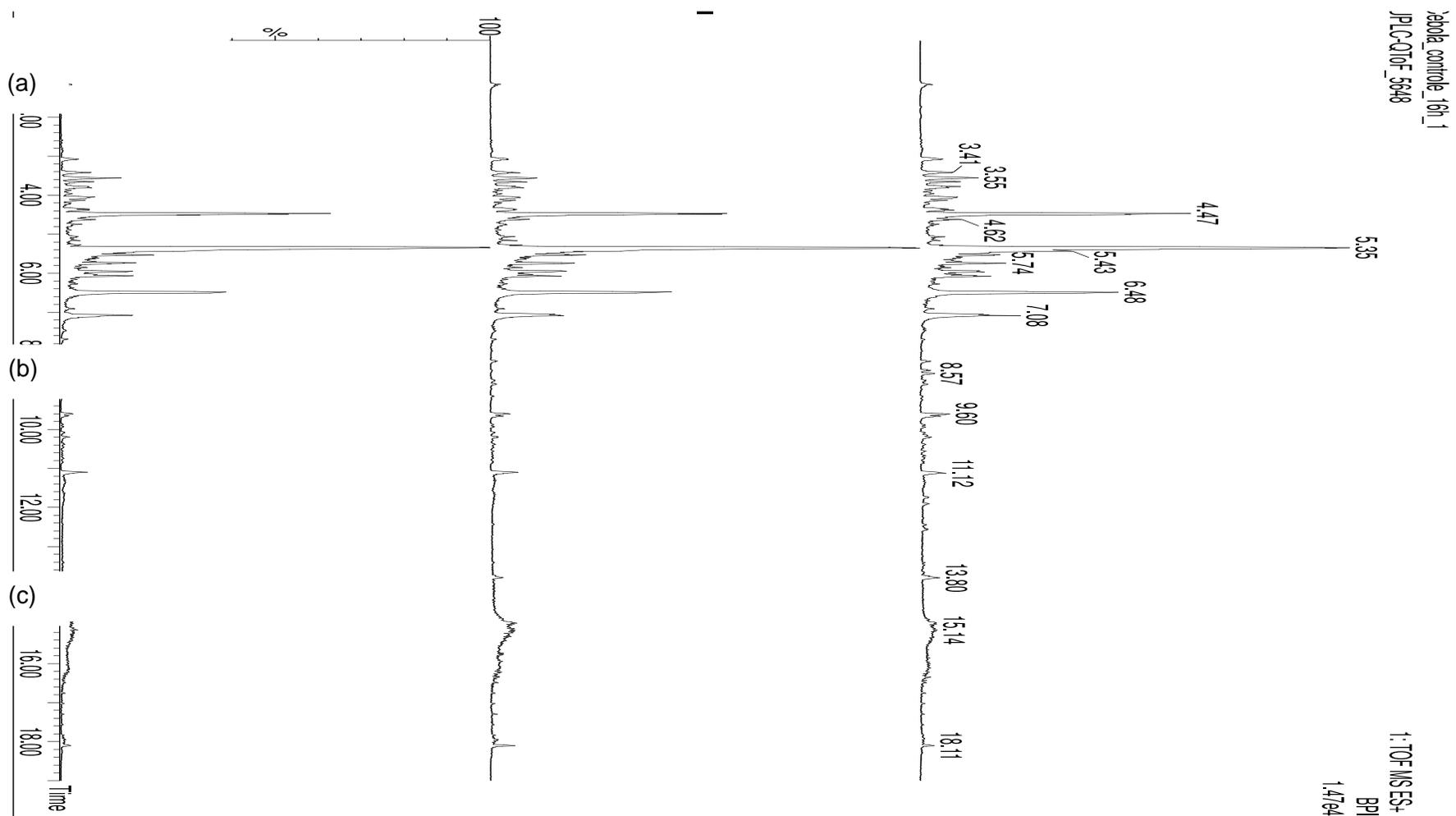
Fonte: Própria.

Anexo G - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de cebola após 1 hora de extração em maceração usando modo de ionização positivo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



Fonte: Própria.

Anexo H - Cromatogramas correspondente ao extrato de casca de cebola após 16 horas de extração em maceração usando modo de ionização positivo: (a) controle sem pré-tratamento, (b) após pré-tratamento em ultrassom de 25 kHz, (c) de 33 kHz.



Fonte: Própria.