

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE SOLVENTE EUTÉTICO NATURAL PROFUNDO UTILIZADO PARA A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA BIOMASSA RESIDUAL DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)

EVALUATION OF THE STABILITY OF NATURAL DEEP EUTETIC SOLVENT USED FOR THE EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM CUPUAÇU RESIDUAL BIOMASS (*Theobroma grandiflorum*)

Cecylia Carolina Santos da Silva Souza¹
Fernando Driel dos Santos Pinheiro²
Brunna Fernanda Zahlouth Ferreira³
Luciana Pereira Damasceno⁴
Lemuel Mendes Moraes⁵
Fagner Sousa de Aguiar⁶

Área Temática III: Engenharia de Alimentos, Tecnologias Agroalimentares e Sistemas Agroindustriais.
Modalidade: Resumo expandido

1. Introdução

Uma das principais técnicas de extração de compostos fenólicos é a extração sólido-líquido, a qual consiste em utilizar um solvente orgânico para dissolver e, posteriormente, extrair os compostos fenólicos presentes em uma matriz sólida (Santana *et al.*, 2021). Contudo, os solventes tradicionalmente empregados nesse tipo de extração (como hexano, acetona, entre outros) apresentam caráter tóxico e inflamável, além de impactarem negativamente no meio ambiente quando descartados de modo inadequado (Duan *et al.*, 2016).

Em razão disso, surge a necessidade de adotar solventes mais limpos durante a extração, com potencial semelhante, logo, se têm o estudo dos solventes eutéticos naturais profundos (SENP). Os SENPs são misturas de compostos naturais, geralmente açúcares, álcoois e outros compostos orgânicos, que possuem um composto receptor de ligação de

¹ Graduada em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: cecyliacarolinassilva@gmail.com

² Discente de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: fernando.pinheiro@discente.ufra.edu.br

³ Discente de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: bz.brunnazahlouth@gmail.com

⁴ Discente de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: lucianapereira1227@gmail.com

⁵ Discente de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: lemuelmoraes12@gmail.com

⁶ Docente de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural da Amazônia: fagner.aguiar@ufra.edu.com

hidrogênio (HBA) e um composto doador de ligação de hidrogênio (HBD), o que forma uma mistura eutética cujo ponto de fusão é inferior ao dos precursores individuais (Francisco, 2013). Esses solventes ecológicos ganham cada vez mais destaque no ramo da química verde por ser uma alternativa ecológica ao uso dos solventes orgânicos tradicionais, tendo em vista que são atóxicos e biodegradáveis (Santana *et al.*, 2021; Roberto *et al.*, 2020). Entretanto, os SENPs apresentam algumas desvantagens tecnológicas quanto ao seu uso, por exemplo, a ausência de vida de prateleira, a falta de estabilidade por seus componentes e a degradação por pH (Duan *et al.*, 2016).

Sob essa ótica, o presente trabalho buscou avaliar a estabilidade do solvente eutético natural profundo à base de glicose, glicerol e água, através da variação de pH ao longo de 10 dias e na transmitância em diferentes comprimentos de onda. Além disso, se investigou o efeito da adição de bicarbonato de sódio como agente tamponante e estabilizante, a fim de viabilizar a adição ao tempo de vida útil do solvente para extração de compostos fenólicos de biomassa residual da extração de óleo da semente de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), uma vez que esse solvente apresenta caráter básico para extração.

2. Metodologia

O estudo foi desenvolvido no Centro de Valorização de Compostos Bioativos da Amazônia (CVACBA), localizado no Parque de Ciência e Tecnologia do Guamá. Os reagentes utilizados para produzir o SENP foram: glicose anidra P.A. (êxodo científica), glicerol P.A. (Nox, Lab soluções) e água destilada. Como nos estudos (Martins *et al.*, 2023; Silva, 2020) a solução foi realizada na razão molar de 1:2:4 (v:v), respectivamente, obtendo dois solventes, um somente com a formulação inicial e outro com adição de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de bicarbonato de sódio P.A. (Synth) para solução estabilizar em pH básico (8,21), no qual, conforme Cong (2017), maximiza a extração de compostos fenólicos, e consequentemente, ampliando a vida de prateleira do solvente.

Os solventes foram preparados a 80°C sob agitação constante a 1.500 rpm, até completa solubilização dos reagentes. Em seguida, passaram por filtração em papel Whatmann nº 20 e foram armazenados em garrafas de vidro esterilizadas, em local arejado, à

temperatura ambiente.

Para estudo da vida de prateleira dos dois solventes, adotou-se adaptado do autor Nardy (2020), estudo da estabilidade ótica dos SENPs (transmitância), monitorada por espectrofotometria ao longo de 10 dias de armazenamento em cinco comprimentos de onda (400 a 800 nm) afim de observar a limpidez e partículas em suspensão no fluido, além da análise de potencial hidrogênico por pHmetro de bancada para observar a estabilidade do pH, assim como, a extração de compostos fenólicos por método colorimétrico utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Singleton; rossi, 1965) no decorrer dos dias para verificar interferência do bicarbonato de sódio na extração, utilizando a biomassa residual de óleo das sementes de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), adquirida da empresa Amazon Oil, recebida e armazenada no laboratório a -20°C até utilização.

3. Resultados/Discussões

No decorrer dos 10 dias, observou-se que o pH do solvente sem bicarbonato sofreu acidificação progressiva, reduzindo de pH 7,32 para 3,89 e em contrapartida, o solvente contendo bicarbonato apresentou maior estabilidade, mantendo pH entre 8,21 e 7,47. Conforme estudos (Tang et al., 2018; Khosravi et al., 2021) a estabilidade do solvente em meio básico pode evidenciar sua eficiência em extrações fenólicas, visto que alguns compostos tendem a se desprotonar e dissolver melhor em meios básicos. Segundo Da Silva et al., (2022) a basicidade favorece a ionização dos grupos hidroxila dos fenólicos, aumentando sua solubilidade. A utilização do SENP a base de glicose, glicerol e água, indica a intenção da utilização do meio básico durante a extração, uma vez que, o glicerol quando doador de hidrogênio em meio aquoso junto a glicose pode alterar fortemente o meio para básico. Dessa forma, evidencia bom resultado na estabilização do solvente, obtendo vida útil prolongada para utilização em extrações.

Ademais, a acidificação espontânea do SENP sem tampão pode ter origem microbiana. Segundo Nasrin et al. (2021), a contaminação microbiológica de solventes naturais favorece a produção de ácidos orgânicos por microrganismos, contribuindo para a queda de pH, portanto a adição de bicarbonato, apresentou característica de tampão, além de exercer leve efeito antimicrobiano, dificultando a proliferação microbiana no decorrer dos

dias (Park et al., 2017). Em estudos comparativos com outros eutéticos, a base de ácido láctico e glicina apresentaram queda de pH e escurecimento após 7 dias, demonstrando instabilidade de extração (Karageorgou et al., 2019), enquanto eutéticos com ácido cítrico demonstraram menor transmissão de luz devido à oxidação do solvente podendo significar interferentes em extrações fotossensíveis por leitura em métodos espectrofotométricos (Marshesini et al., 2022).

Em relação à transmissão de luz observada no fluido, os dados demonstraram redução gradual da transmitância ao longo dos dias para o solvente com a presença de bicarbonato de sódio, mas os valores permaneceram acima de 68%, indicando boa estabilidade óptica. A absorbância apresentou valores baixos entre os comprimentos de ondas (<0,2), reforçando a transparência do solvente mesmo após 10 dias. Ainda, conforme Alba et al. (2021), solventes com transmissão superiores a 70% são considerados estáveis para aplicações em extrações e análises espectrais.

Em contrapartida, é notório que o SENP adicionado de bicarbonato de sódio (condição alcalina) obteve redução da transmitância ao longo de 10 dias comparada ao sem, evidenciando a presença de partículas em suspensão, obtendo perda mais expressiva nas faixas de 400 a 600 nm, indicando possível instabilidade ótica associada à combinação a outro reagente na solução. Em 400 nm, a T% caiu de 83,4% para 63,0%, representando uma queda de aproximadamente 24,4% de transparência no fluido, ou seja, menor limpidez. Contudo, a extração de compostos fenólicos da biomassa de cupuaçu obteve estabilidade ao extrair em meio básico enquanto que, os fenólicos extraídos no decorrer da acidificação do solvente foram decaindo conforme o pH diminuiu.

Este comportamento pode estar relacionado à formação de agregados moleculares, oxidação leve de grupos hidroxila ou alterações estruturais na matriz do SENP induzidas pelo pH elevado, pois conforme Zhang et al. (2022), solventes eutéticos a base de glicerol tendem a serem sensíveis a modificações no pH, principalmente quando expostos a agentes alcalinos, podendo gerar reorganizações de pontes de hidrogênio onde comprometem a solubilidade e transparência da solução. Além disso, Dai et al. (2013) relatam que a estabilidade depende

fortemente das forças intermoleculares envolvidas, onde a adição de sais ou bases podem interferir na homogeneidade do sistema. Nesse sentido, a presença de bicarbonato pode ter atuado como agente desestruturante da matriz eutética, causando opacificação progressiva durante o armazenamento.

Em suma, embora tenha sido uma solução viável quanto estabilidade do pH da solução, deve-se atentar quanto a interferência dos tampões alcalinos na transparência do fluido em aplicações óticas, uma vez que, pode interferir em extrações fotossensíveis, limitando o uso do sistema formado em 10 dias, pois, após o período observado a transparência da fluido atingiu 68% de limpidez. Conforme Paiva et al. (2014) caso a transparência do fluido diminuía abaixo de 70% nas faixas visíveis, a confiabilidade na leitura espectrométrica em conteúdos fotossensíveis pode ser comprometida.

4. Conclusão

Por fim, o solvente com adição de bicarbonato se mostrou promissor como solução inicial para aumento da vida útil do solvente eutético a base de glicose, glicerol e água, uma vez que apresentou boa estabilidade óptica no decorrer de 10 dias de armazenamento. O estudo evidenciou alternativa em garantir que o solvente possa ser produzido em um dia e estavelmente, utilizado em extrações com pH adequado ao tipo de composto a ser extraído, minimizando a problemática do eutético de rápido descarte e acidificação por ação microbiana, onde dessa forma, pode alterar o meio de extração. Tendo em vista os resultados obtidos nesse estudo, fica claro o potencial do aprofundamento quanto a maximizar a utilização do solvente biodegradável e economicamente viável, quando comparado àqueles convencionais controlados, em escala laboratorial e industrial.

5. Referências Bibliográficas

DUAN, L.; LI, X.; WANG, Y.; ZHANG, Q. Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 2405–2411, 2016.

FRANCISCO, M.; VAN DEN BRUINHORST, A.; KROON, M. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. **Angerwandte Chemie International Edition**. v. 52, n. 11, p. 3074-3085. 2013.

SANTANA, A. P. R.; OLIVEIRA, J. R.; SOUZA, F. A.; COSTA, M. L. Solventes eutéticos naturais profundos (NADES) no preparo de amostras de rocha fosfática e suplementos mineral para determinação elemental por técnicas de plasma. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, n. 6, p. 689–695, 2021.

ROBERTO, C. D.; SANTOS, L. C.; PEREIRA, M. A.; OLIVEIRA, R. S. Tópicos especiais em ciência e tecnologia de alimentos, volume 1. Vitória: **EDUFES**, 2020. 334 p.

ALBA, M. D.; GARCÍA, A. B.; LÓPEZ, M. C. Estabilidade óptica de solventes com alta transmitância: uma revisão. **Revista de Fotoquímica e Fotobiologia A: Química**, v. 404, p. 112902, 2021.

DAI, Y.; VAN SPANKEREN, J.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H. Solventes eutéticos naturais profundos como novos meios potenciais para tecnologia verde. **Analytica Chimica Acta**, v. 766, p. 61–68, 2013.

DA SILVA, G. S.; OLIVEIRA, M. F.; SANTOS, A. L. Influência do pH na solubilidade de compostos fenólicos: implicações para processos de extração. **Avanços em Química de Alimentos**, v. 1, p. 100014, 2022.

KARAGEORGOU, I.; BIKIARIS, D.; PAPAGEORGIOU, M. Estabilidade de solventes eutéticos à base de ácido láctico e glicina para extração de fenólicos. **Cartas e Revisões de Química Verde**, v. 12, n. 3, p. 245–256, 2019.

KHOSRAVI, M.; KHODADADI, M.; GHAEDI, M. Solventes eutéticos profundos como meios verdes para extração de compostos fenólicos: uma revisão. **Jornal de Líquidos Moleculares**, v. 329, p. 115530, 2021.

MARSHESINI, F. A.; OLIVEIRA, L. S.; SILVA, C. M. Propriedades ópticas de solventes eutéticos à base de ácido cítrico: implicações para análises espectrofotométricas. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 267, p. 120590, 2022.

NASRIN, S.; HOSSAIN, M. A.; RAHMAN, M. M. Contaminação microbiana em solventes naturais: causas e prevenção. **Revista de Microbiologia Aplicada**, v. 130, n. 3, p. 719–730, 2021.

PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AÍREZ, V.; MARTINS, M.; LIMA, Á. S.; COUTINHO, J. A. P. Solventes eutéticos naturais – solventes para o século XXI. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 2014.

PARK, S. Y.; LEE, S. J.; KIM, Y. H. Efeitos antimicrobianos do bicarbonato de sódio na preservação de alimentos. **Controle de Alimentos**, v. 78, p. 1–6, 2017.

TANG, B.; ZHANG, H.; ROW, K. H. Aplicação de solventes eutéticos profundos na extração e separação de produtos naturais. **Revista de Ciências da Separação**, v. 41, n. 1, p. 209–224, 2018.

ZHANG, Y.; WANG, X.; LI, J. Sensibilidade ao pH de solventes eutéticos à base de glicerol: implicações estruturais e ópticas. **Revista de Engenharia Química**, v. 427, p. 131991, 2022.

