



Síntese, caracterização e uso de Solvente Eutéticos Naturais Profundos (NADES): na extração de compostos fenólicos de lúpulo.

Lucas Barboza de Mori, Stanislau Bogusz Junior

Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química de São Carlos (IQSC)

lucasbmori@usp.br

Objetivos

A crescente preocupação com a química verde tem impulsionado a busca por substitutos aos solventes orgânicos convencionais, frequentemente associados à toxicidade e ao impacto ambiental. Nesse contexto, os solventes eutéticos naturais profundos (NADES) têm ganhado destaque por apresentarem baixa toxicidade e alinhamento com os princípios da química analítica verde. O presente estudo teve como objetivo a produção, caracterização e aplicação de NADES para obtenção e extratos com propriedades antioxidantes de lúpulo (*Humulus lupulus* L.).

Métodos e Procedimentos

Foram sintetizados quatro NADES: três com cloreto de colina (HBA) combinados com ureia, ácido láctico ou glicerol (HBD) na proporção molar 1:2 com 40% de água, e um com leucina (HBA) e ácido láctico (HBD) na proporção 1:10, sem água. Todas as misturas foram preparadas em banho de ultrassom a 75 °C por 1 h e caracterizadas por FTIR para comprovar a formação de interações intermoleculares características dos NADES. Além disso, também foram realizadas medidas de densidade, pH e polaridade (via solvatocromismo com Nile Red). Após a caracterização os NADES foram empregados na extração de compostos fenólicos do lúpulo (1 g de material em 20 g de solvente) em banho ultrassônico a 35 °C por 30 min, seguido

de centrifugação (13.500 rpm, 15 min) e armazenamento dos sobrenadantes sob refrigeração até a análise de atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH), expresso como Índice de Atividade Antioxidante (IAA). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Resultados

Todos os NADES sintetizados apresentaram-se como líquidos homogêneos e incolores. As propriedades físico-químicas dos NADES, podem ser visualizadas na Tabela 1. Pode-se notar que todos os NADES exibiram densidades superiores à da solução etanólica, sendo o NADES leucina: ácido láctico o que apresentou maior densidade.

Tabela 1. Valores médios das caracterizações físico-químicas dos NADES e da solução etanólica a 60% (v/v) utilizada como controle.

Solvente	Densidade (g/mL)	pH medido (pHmetro)	ENR (kcal/mol)
CCl:Ure	1,15 ± 0,01 ^b	6,57 ^a	48,76 ± 0,60 ^b
CCl:Lat	1,11 ± 0,01 ^c	2,24 ^d	48,00 ± 0,19 ^c
CCl:Gli	1,16 ± 0,01 ^b	4,67 ^c	49,00 ± 0,10 ^b
Leu:Lat	1,35 ± 0,01 ^a	2,60 ^d	48,57 ± 0,14 ^b
EtOH 60%	0,87 ± 0,01 ^d	5,13 ^b	50,49 ± 0,21 ^a

Amostras com letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p > 0,05$, ANOVA/Tukey).

Já em relação aos valores de polaridade, representados pelos valores de ENR, estes variaram de 48,0 kcal/mol para o NADES de cloreto de colina: ácido láctico até 50,49 kcal/mol para a solução de EtOH 60% (v/v). Observa-se

que todos os NADES deste estudo apresentam maior polaridade em comparação com a solução etanólica.

A Figura 1 apresenta os resultados de FTIR para os NADES e seus precursores.

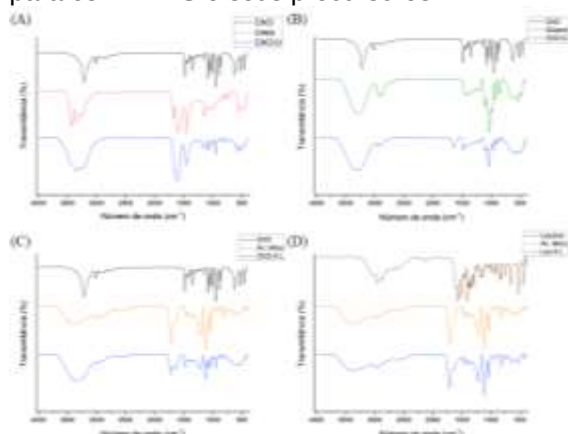


Figura 1. Espectros de FTIR dos componentes puros e das misturas formadoras de NADES.

É possível observar que os espectros de FTIR dos NADES indicaram deslocamentos e alargamentos das bandas de estiramento O–H e N–H, bem como mudanças nas regiões de C=O e C–H, evidenciando a formação de ligações de hidrogênio entre os componentes. A presença de água nos NADES à base de cloreto de colina contribui para essas alterações, enquanto o NADES leucina:ácido láctico, sem água, apresentou modificações discretas, sugerindo interações intermoleculares envolvendo grupos amino e carboxílicos.

O IAA dos extratos de cada solvente foi determinado e os resultados podem ser visualizados na Figura 2. Os NADES de cloreto de colina: ureia e cloreto de colina: ácido láctico apresentaram o menor potencial de extração de fenólicos (IAA 0,152 e 0,138, sem diferença estatística). Enquanto que cloreto de colina: glicerol apresentou desempenho intermediário (IAA 0,210), enquanto o NADES leucina: ácido láctico apresentou o maior IAA (0,278), superando o controle (0,260), embora sem diferença estatística. A eficiência atípica desse NADES pode ser atribuída à micro-

heterogeneidade causada pela leucina, criando regiões que favorecem a extração de compostos fenólicos mais hidrofóbicos.

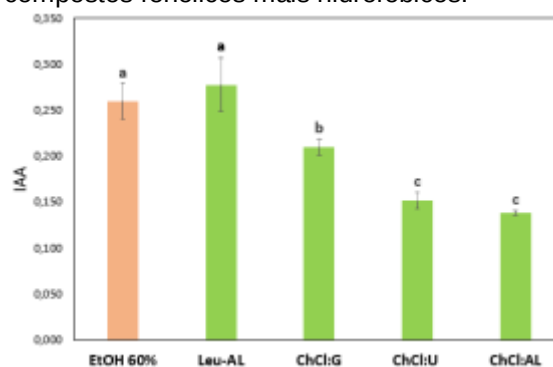


Figura 2. Resultados de IAA para os NADES (em verde) e o controle (em laranja).

Conclusões

Esta pesquisa demonstrou que os NADES podem ser produzidos de forma simples e apresentam propriedades físico-químicas adequadas para extração de compostos fenólicos de lúpulo. Entre os solventes avaliados, o NADES leucina: ácido láctico destacou-se pelo maior índice de atividade antioxidante, possivelmente devido à micro-heterogeneidade que favorece a extração de fenólicos mais hidrofóbicos. Esses resultados reforçam o potencial dos NADES como alternativas sustentáveis aos solventes orgânicos convencionais, alinhando eficiência extrativa e princípios da química verde.

Referências

- [1] BERTOLO, M. R. et al. Green strategies for recovery of bioactive phenolic compounds from agro-industrial wastes (pomegranate peels, almond hulls, and elderberry pomace) using natural deep eutectic solvents. *ACS Food Science & Technology*, v. 3, p. 2144–2156, 2023.
- [2] SCHERER, R.; GODOY, H. T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. *Food Chemistry*, v. 112, n. 3, p. 654–658, fev. 2009.