

**Aproveitamento integral de matérias-primas oleaginosas com “solventes verdes”:
revisão e oportunidades**

Integral use of oil-based raw materials with “green solvents”: review and opportunities

**Uso integral de materias primas a base de aceite con “solventes verdes”: revisión y
oportunidades**

Recebido: 07/06/2020 | Revisado: 18/06/2020 | Aceito: 26/06/2020 | Publicado: 08/07/2020

Fernanda de Sousa Bezerra

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0657-3849>

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: fernandadesousa@outlook.com

Danielly C. Ferraz da Costa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3149-2621>

Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: daniellyferraz@ymail.com

Maria Gabriela Bello Koblitz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5558-570X>

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: maria.koblitz@unirio.br

Resumo

As oleaginosas estão entre as plantas de maior produção mundial e são utilizadas para obtenção de óleos e gorduras para consumo humano. Nesse processo, geram-se coprodutos, ricos em compostos fenólicos com comprovados benefícios à saúde, mas geralmente destinados para a alimentação animal. A extração destes polifenóis é comumente realizada por solventes orgânicos, tóxicos, inflamáveis e não biodegradáveis. Por este motivo, há um apelo maior para o uso de solventes e tratamentos que visem a uma química “verde”, evitando poluição ambiental e diminuindo os riscos de acidentes na manipulação de solventes tóxicos. Com estas características, vem sendo introduzidos os solventes eutéticos profundos (DES), formados principalmente de metabólitos primários, como ácidos orgânicos, açúcares, álcoois e aminoácidos associados a sais quaternários de amônio naturais. Os DES já foram utilizados para extrair compostos bioativos de plantas e bebidas, sendo mais frequentemente empregados para a extração de compostos fenólicos e obtendo, muitas vezes, resultados

melhores que os solventes comuns. Os extratos com DES também estão associados a uma maior estabilidade, devido às ligações de hidrogênio entre seus componentes, responsáveis ainda pela maior solubilidade e extração de compostos fenólicos. O objetivo desta revisão foi reunir estudos que utilizaram DES e suas variantes na extração de compostos fenólicos de matérias-primas oleaginosas, além de fazer um levantamento dos estudos sobre a estabilidade de polifenóis nesses solventes sob condições de armazenamento diversas. Os resultados disponíveis na literatura indicaram o uso dos DES como promissor, tanto na eficiência de extração, quanto na estabilidade dos compostos extraídos.

Palavras-chave: Solventes eutéticos profundos; Coprodutos; Estabilidade.

Abstract

Oilseeds are among the plants with the highest production in the world and are used for the manufacture of oils and fats for human consumption. In this process, co-products are generated, rich in phenolic compounds with proven health benefits, commonly intended for animal feeding. The extraction of these polyphenols is commonly done with organic, toxic, flammable and non-biodegradable solvents. Consequently, there is a greater appeal for the use of solvents and treatments that focus on “green” chemistry, avoiding environmental pollution and reducing the risks of accidents when handling toxic solvents. Due to these characteristics, deep eutectic solvents (DES), formed mainly of primary metabolites, such as organic acids, sugars, alcohols and amino acids associated with natural quaternary ammonium salts. DES have already been used to extract bioactive compounds from plants and beverages and more often used for the extraction of phenolic compounds and often achieving better results than common solvents. DES extracts are also associated with a greater stability, due to the hydrogen bonds between their components, responsible for even greater solubility and extraction of phenolic compounds. The aim of this review was not only to collect studies that used DES and its variants in the extraction of phenolic compounds from oilseeds raw materials, in addition to surveying the studies on the stability of these solvents under different storage conditions. The results available in the literature indicated the use of DES as promising, both in the extraction efficiency and in the stability of the extracted compounds.

Keywords: Deep eutectic solvents; By-products; Stability.

Resumen

Las semillas oleaginosas se encuentran entre las plantas con la mayor parte de la producción mundial y estos son utilizados para obtener aceites y grasas para uso humano. En este proceso, son generados subproductos ricos en compuestos fenólicos, pero generalmente destinados a la alimentación animal. La extracción de estos polifenoles se realiza comúnmente con disolventes orgánicos, tóxicos, inflamables y no biodegradables. Por esta razón, hay un mayor atractivo para el uso de solventes y tratamientos dirigidos a una química “verde”, evitando la contaminación ambiental y reduciendo los riesgos de accidentes en la manipulación de solventes tóxicos. Con estas características, se han introducido solventes eutécticos profundos (DES), formados principalmente por metabolitos primarios, como ácidos orgánicos, azúcares, alcoholes y aminoácidos asociados con sales de amonio cuaternario naturales. Los DES ya se han utilizado para extraer compuestos bioactivos de plantas y bebidas, y son empleados con mayor frecuencia para la extracción de compuestos fenólicos y, a menudo, obtienen frecuentemente mejores resultados que los de solventes comunes. Los extractos de DES también están asociados con una mayor estabilidad, debido a los enlaces de hidrógeno entre sus componentes, responsables de una mayor solubilidad y la extracción de compuestos fenólicos. El objetivo de esta revisión fue reunir estudios que utilizaron DES y sus variantes en la extracción de compuestos fenólicos de materias primas de semillas oleaginosas, además de estudiar los estudios sobre la estabilidad de los polifenoles en estos solventes en distintas condiciones de almacenamiento. Los resultados disponibles en la literatura indicaron que el uso de DES es prometedor, tanto en la eficiencia de extracción como en la estabilidad de los compuestos extraídos.

Palabras clave: Solventes eutécticos profundos; Subproductos; Estabilidad.

1. Introdução

A crescente preocupação ambiental, social e econômica atribuída ao desperdício de alimentos, tem levado governos, academia e o público em geral a reconhecer que esse é um assunto urgente a ser abordado (Schanes, Dobernig, & Gözet, 2018). A indústria de alimentos inclui muitos processos complexos que produzem um grande número de subprodutos (Garcia-Garcia, Stone, & Rahimifard, 2019). Na indústria de óleo vegetal, aproximadamente 10 a 30% do total de matéria-prima usada para produzir óleo se torna subproduto ou desperdício, levando a problemas econômicos e ambientais (Karaman et al., 2015). Uma alternativa interessante é a recuperação de constituintes nutricionais e/ou bioativos dos resíduos

alimentares, que apresentam amplo potencial de aplicações comerciais (Karaman et al., 2015; Garcia-Garcia et al., 2019), assim como contribui para o aproveitamento integral dos recursos agrícolas. Entre os principais componentes bioativos de oleaginosas estão os polifenóis (Gan et al., 2017; Singh, Singh, Kaur, & Singh, 2017), no entanto, sua extração por solventes orgânicos convencionais, embora eficiente, traz uma série de problemas de cunho ambiental e de aplicação nas indústrias de alimentos, cosméticos e fármacos (Cvetanović, 2019).

Compostos fenólicos são metabólitos secundários bioativos de plantas, que se caracterizam pelo anel aromático com a presença de ao menos um grupo hidroxila e que podem se apresentar de forma livre ou ligada a outros componentes da matriz alimentar, sendo genericamente subdivididos em: ácidos fenólicos, flavonoides, taninos e estilbenos (Alu'datt et al., 2017; Singh et al., 2017). O consumo desses compostos, que podem ser encontrados em fontes alimentares de origem vegetal, vem sendo associado a diversos benefícios à saúde, em virtude de sua potencial ação anti-hipertensiva, anti-inflamatória, hipoglicemiante, entre outras (Singh et al., 2017).

Oleaginosas como girassol (*Helianthus annuus* L. – Asteraceae), coco (*Cocos nucifera* L. – Arecaceae), palma (*Elaeis guineensis* Jacq. – Arecaceae) e azeitona (*Olea europaea* L. – Oleaceae) são fontes vegetais de óleos ou gorduras, podendo ser classificadas, em certos casos, também como leguminosas, como a soja (*Glycine max* (L.) Merr. – Leguminosae) e o amendoim (*Arachis hypogaea* L. – Leguminosae) (Bajaj, 1990; Ornelas, 2007). Algumas oleaginosas são ainda fontes de compostos fenólicos, como azeitona, soja, girassol e canola (*Brassica napus* L. – Brassicaceae), por ex., e já tiveram sua composição de compostos fenólicos descrita (Nollet & Gutierrez-Urbe, 2018). No entanto, por seu caráter predominantemente hidrofílico, os compostos fenólicos não se dissolvem eficientemente nos lipídeos extraídos, permanecendo, em grande parte, na torta ou farelo, coprodutos da extração de óleo, geralmente destinados para alimentação animal (Nollet & Gutierrez-Urbe, 2018; Karefyllakis, Altunkaya, Berton-Carabin, van der Goot, & Nikiforidis, 2017). Esse tipo de coproduto, além de não apresentar alto valor de mercado, ainda sofre com a redução da digestibilidade das proteínas presentes, pela ação anti-nutricional apresentada por diversos compostos fenólicos (Karefyllakis et al., 2017; Pickardt et al., 2011). Dessa forma, a extração desses compostos do farelo ou da matéria-prima, de forma prévia à extração do óleo, não apenas aumenta o valor agregado a esses vegetais, pelo aproveitamento de compostos bioativos de interesse comercial, mas também melhora a qualidade da proteína para consumo humano ou como ração animal.

A extração de compostos fenólicos de diversas fontes vem sendo estudada

detalhadamente (Renard, 2018), no entanto, de forma geral, essa extração é alcançada pela aplicação de solventes orgânicos como metanol (Rocchetti et al., 2019), etanol (Caldas et al., 2018), outros álcoois (iso-propanol, por ex.) (Weisz, Carle, & Kammerer, 2013) solvente, além de inflamável e de alta volatilidade (Cull, Holbrey, Vargas-Mora, Seddon, & Lye, 2000), ainda apresenta toxidez e seu uso leva à poluição do meio-ambiente (Cvetanović, 2019). Os compostos fenólicos extraídos com uso desse tipo de solventes dependem de muitos passos de purificação para aplicação em alimentos, fármacos e cosméticos (Cvetanović, 2019). Em adição a isso, há uma busca por técnicas mais sustentáveis de processamento industrial, de modo a promover a preservação do ambiente (Fernández, Boiteux, Espino, Gomez, & Silva, 2018). Uma alternativa de “solvente verde” para extração de compostos fenólicos é a aplicação de solventes eutéticos profundos, mais conhecidos pela sigla DES, que tem origem da língua inglesa deep eutectic solvents (Cvjetko Bubalo, Vidović, Radojčić Redovniković, & Jokić, 2018).

Diante do exposto, objetivou-se revisar a literatura disponível sobre a extração de compostos fenólicos de matérias-primas oleaginosas e seus coprodutos, com a utilização de DES, de modo a identificar as muitas oportunidades de pesquisa e aplicação ainda abertas nessa área de estudo.

Foi realizada neste estudo uma revisão bibliográfica sobre solventes eutéticos profundos e suas aplicações em matérias-primas oleaginosas através de uma busca nas bases de dados Science Direct (<https://www.sciencedirect.com/>) e Pubmed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>) entre os dias 30 de maio e 2 de junho de 2020. Foram utilizadas as palavras-chave: “deep eutectic solvents”, “natural deep eutectic solvents”, “therapeutic deep eutectic solvents”, “oilseeds”, “phenolic compounds”, “extraction” e “stability” e, por se tratar de um assunto que dispõem apenas de publicação, não foi selecionado um período de publicação específico. Como critérios de inclusão foram utilizadas as seguintes características dos trabalhos encontrados: estudos que utilizaram oleaginosas e/ou leguminosas como matéria-prima, extração por DES de compostos fenólicos de oleaginosas e leguminosas e seus coprodutos e estudos estabilidade de compostos fenólicos extraídos com DES. Não foram utilizados no presente estudo trabalhos com as seguintes características: revisões, estudos que realizaram extração de frutas e seus coprodutos mesmo que utilizando DES e suas variações, trabalhos que extraíram compostos fenólicos das matérias-primas de interesse apenas com solventes orgânicos e trabalhos que extraíram aminoácidos, lipídios e outros compostos.

2. Oleaginosas – produção e composição fenólica

Segundo o USDA (*United States Department of Agriculture*) as oleaginosas com maior produção mundial são as nozes, amêndoa, soja, azeitona, seguida da palma ou dendê e da canola e, por último, girassol e amendoim (Tabela 1) (USDA, 2020a).

Tabela 1 - Produção Mundial e Brasileira de oleaginosas.

Matéria- prima	Produção mundial (milhões de toneladas)	Milhões de toneladas Maior produtor	Brasil (mil toneladas)
Nozes	2123	1000 China	-
Amêndoa	1290	998 Estados Unidos	-
Soja	336	124 Brasil	120000
Azeitona	314	201 União Europeia	-
Palma	74	44 Indonésia	-
Canola	68	19 Canadá	48
Girassol	55	17 Ucrânia	75
Amendoim	45	18 China	557

Fonte: CONAB (2020); FAO (2018); USDA (2020a, 2020b).

Todas essas oleaginosas geram torta, farelo ou bagaço¹ após a extração do óleo pela indústria, que são destinados, na maioria dos casos, para alimentação animal (Kurki, Bachmann, & Hill, 2008), mas onde tendem a se concentrar os polifenóis presentes (Tabela 2).

As sementes das nozes (*Juglans regia* L. - Juglandaceae) possuem 65% de óleo e 15% de proteína e contém todos os aminoácidos essenciais. Dentre os compostos fenólicos mais abundantes estão os ácidos elágico, gálico, vanílico e protocatecuico (Chudhary et al., 2020; Gupta, Behl, & Panichayupakaranan, 2019). Nozes podem ser consumidas *in natura* e/ou na forma de farinha, em produtos de panificação e confeitaria. A casca verde do fruto (anterior ao casco) e a casca dura da noz (que protege o núcleo – noz) são moídos finamente e usados

¹ Torta é denominado o produto obtido após a extração do óleo por prensagem, após este processo a torta passa por extração com solventes, gerando o farelo. Bagaço compreende os fragmentos de polpa, caroço e pele de frutos após extração do óleo.

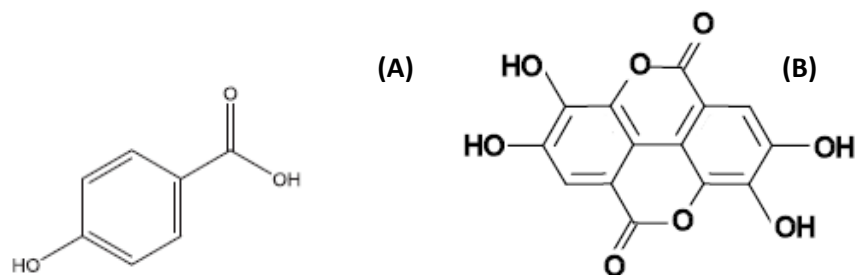
em cosméticos, na indústria para polir metais, entre outros (Chudhary et al., 2020). Os polifenóis permanecem majoritariamente no farelo após a extração do óleo e podem precipitar as proteínas presentes, influenciando negativamente sua solubilidade e digestibilidade (Khir & Pan, 2019). Entre os coprodutos das nozes os polifenóis encontram-se, sobretudo, na casca verde, e são mais abundantes o ácido hidroxibenzoico e o pentosídeo do ácido elágico (Figura 1) (S. K. Chang et al., 2016).

Tabela 2 - Composição de compostos fenólicos em coprodutos de oleaginosas.

Matéria Prima	Composto Fenólico	Referência
Farinha de Soja	Ácido Ferúlico Ácido Sérico Ácido Vanílico Isoflavonas	(Alu'datt et al., 2017)
Farelo de Canola	Ácido Sináptico Taninos	(Alu'datt et al., 2017)
Coprodutos da Azeitona	3-Glicosídeo Cianidina Apigenina Luteolina Ácido Vanílico Tirosol Hidroxitirosol Oleuropeína	(Crisosto, Ferguson, & Nanos, 2011; Servili et al., 2004)
Casca do Girassol	Ácido Clorogênico	(Alu'datt et al., 2017)
Pele do Amendoim	Catequina Ácido clorogênico Ácido Gálico Ácido Cafeico Ácido Coumárico	(S. K. Chang, Alasalvar, Bolling, & Shahidi, 2016)
Fruto da Palma	Ácido Caféico Ácido Gálico Catequina 3-Glicosídeo Cianidina	(Agostini-Costa, 2018; Zhou et al., 2019)
Casca da Amêndoa	Catequina Ácido Protocatecuico Ácido Vanílico	(Esfahlan, Jamei, & Esfahlan, 2010)
Casco de Nozes	Ácido Elágico Ácido hidroxibenzoico Ácido 3-O-cafeoilquínico	(S. K. Chang et al., 2016; Chudhary, Khera, Hanif, Ayub, & Hamrouni, 2020)

Fonte: Autores.

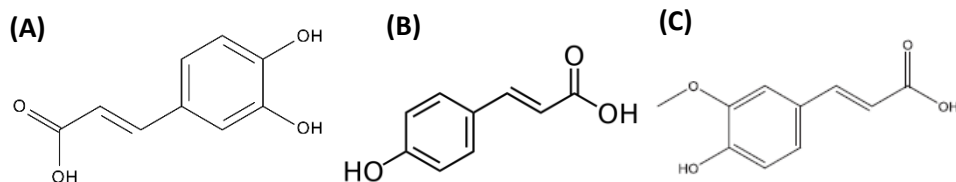
Figura 1 - Estrutura química do (A) ácido hidroxibenzoico e (B) ácido elágico presentes nas nozes.



Fonte: Autores.

A amêndoa (*Prunus dulcis* (Mill.) D.A. Webb - Rosaceae), assim como as nozes, é consumida *in natura* (torrada) ou na forma de farinha (Esfahlan et al., 2010). O teor de óleo na semente é de 38 a 52%, essa variação ocorre, entre as safras, devido a fatores associados ao solo, irrigação, variedade plantada, entre outros. A proteína corresponde aproximadamente a 20% da semente e é limitante em aminoácidos sulfurados - metionina e cisteína (Yada, Lapsley, & Huang, 2011). A torta de amêndoas, possui aproximadamente 49% de proteína e 8% de óleo residual, além dos polifenóis galocatequina, ácido gálico, ácido cumárico e quercetina (Karaman et al., 2015). Na pele (tegumento) da amêndoa são encontrados 60% do total de compostos fenólicos do fruto como o ácido clorogênico, ácido sináptico, catequinas e procianidinas em maior escala em comparação às outras partes do fruto (Esfahlan et al., 2010; Siracusa & Ruberto, 2019). Na casca dura os principais polifenóis são ácido cafeíco, cumárico e ferúlico (Figura 2) (Chang et al., 2016).

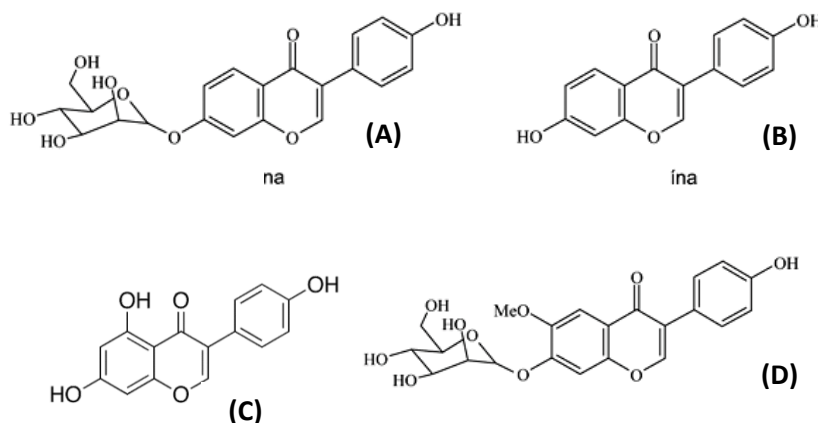
Figura 2 - Compostos fenólicos (A) ácido cafeíco, (B) *p*-cumárico e (C) ferúlico presentes na amêndoa.



Fonte: Autores.

O principal uso dos grãos de soja (*Glycine max*) é para a extração do óleo (18-23%), além de ser uma leguminosa com alto teor proteico (25-45%), rica em lisina e deficiente em metionina e cisteína. É amplamente cultivada, principalmente no Brasil, EUA, Argentina e China (Pratap, Gupta, Kumar, Mehandi, & Pandey, 2016). A soja também possui alguns fatores anti-nutricionais como os inibidores de tripsina, que provocam uma menor retenção de nitrogênio em animais, e oligossacarídeos, que podem causar flatulência e diminuição da digestibilidade (Arrutia, Binner, Williams, & Waldron, 2020). As isoflavonas são os principais polifenóis da soja. Tratam-se de fito-estrógenos com benefícios à saúde humana que aparecem, sobretudo, nas formas glicosiladas da genisteína, daidzeína, gliciteína, ononeína e sissotrefina (Figura 3) (Bolca, 2014; Orts et al., 2019). O farelo de soja, derivado da extração do óleo, é consumido mundialmente em virtude da sua composição rica em proteínas, 98% é destinado à alimentação animal e o restante é utilizado na produção de produtos de soja para consumo humano (Pratap et al., 2016; Singh et al., 2017; Thrane, Paulsen, Orcutt, & Krieger, 2017).

Figura 3 - Estruturas químicas de glicosídeos e agliconas de algumas das isoflavonas presentes na soja (A) daidzina, (B) daidzeína, (C) genisteína e (D) glicitina.



Fonte: Autores.

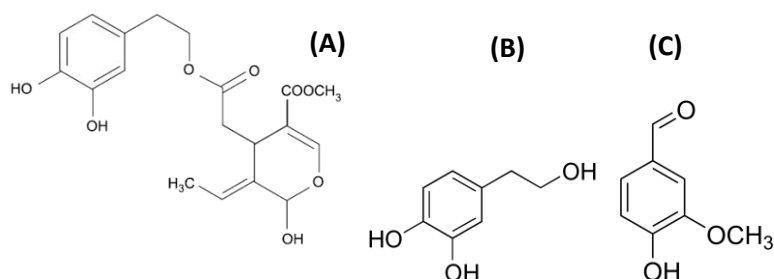
A azeitona (*Olea europaea*) é a matéria-prima para produção do azeite² de oliva, contém de 12 a 35% de óleo, mas em virtude da presença da oleuropeína (Figura 4), um composto fenólico que causa amargor, não pode ser consumida *in natura*. Diversos polifenóis já foram identificados no azeite, e contribuem para as características sensoriais e de promoção

² Azeite é o produto da extração do óleo de frutos. Óleos são obtidos a partir de grãos e são líquidos a temperatura ambiente. Gorduras são sólidas a temperatura ambiente.

da saúde do produto final (Crisosto et al., 2011; Servili et al., 2004). A azeitona gera diversos coprodutos: folhas, caroço, bagaço – correspondente à torta ou ao farelo das oleaginosas de grão - e água residual de moinho, que também são fonte compostos fenólicos, além de celulose, carboidratos, aminoácidos essenciais entre outros (Rodrigues, Pimentel, & Oliveira, 2015). Os principais compostos fenólicos do bagaço da azeitona são oleuropeína, hidroxitirosol, ácido cafeíco, vanilina e luteolina (Chanioti & Tzia, 2018).

O óleo de palma ou azeite de dendê é extraído do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineensis*), da polpa extrai-se um óleo rico em ácido oleico e pigmentos carotenoides, da semente é extraída uma gordura rica em ácido palmítico (Prado & Block, 2012). Alguns dos coprodutos dessa oleaginosa estão localizados nas estruturas das plantas como, folhas e o tronco da palmeira, o casco da semente, cachos vazios dos frutos, fibra do mesocarpo, além da água do moinho (Hosseini & Wahid, 2014). Isto faz com que haja uma grande geração de biomassa ligninocelulósica, ainda sem destinação econômica, na extração do óleo.

Figura 4 - Estruturas químicas dos principais compostos fenólicos da azeitona (A) oleuropeína, (B) hidroxitirosol, (C) ácido cafeíco e (D) vanilina.



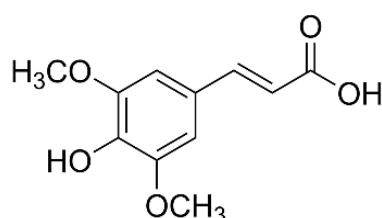
Fonte: Autores.

Devido à alta estabilidade a temperaturas elevadas da gordura, a palma é aplicada na indústria de congelados pré-fritos como batatas fritas, por exemplo. Essa gordura é ainda utilizada como substituto da manteiga de cacau e para produzir sabonetes, detergentes, pomadas (Agostini-Costa, 2018; Chang, 2014; Prado & Block, 2012). O fruto da palma contém 73% de óleo, 13% de carboidratos e 3,4% de proteína, enquanto a semente da palma possui 32% de gordura (Prado & Block, 2012). O teor de compostos fenólicos do óleo não chega a 100 mg/L mas esses são responsáveis pela ocorrência de escurecimento durante a fritura (Acosta-Estrada, Gutiérrez-Urbe, & Serna-Saldívar, 2014; Mba, Dumont, & Ngadi, 2015). Os principais compostos fenólicos no fruto da palma são ácido hidroxibenzoico

(Figura 1) e ácido ferúlico (Figura 2), mas a maior parte está na forma insolúvel ou esterificada, como parte da lignina, e os monômeros livres presentes são lixiviados e descartados na água do moinho (Neo, Ariffin, Tan, & Tan, 2010). O dendê é rico em lignina (14 a 30%) que, junto com a celulose, forma uma rede que impede a extração dos demais polifenóis, quando a biodisponibilidade é aumentada, por meio de lise da lignina, há aumento do teor de ácidos hidroxibenzoico (Figura 1) e sinápico livres (Figura 5) (Chang, 2014; Zhou et al., 2019).

A canola (*Brassica napus*), assim como a soja, é rica em lipídeos e proteínas, 35 a 38% e 21 a 23%, respectivamente. As principais proteínas da canola são globulinas, solúveis em soluções salinas, e prolaminas, insolúveis em água e soluções salinas, mas solubilizáveis em soluções hidroetanólicas (Wanasundara, Tan, Alashi, Pudiel, & Blanchard, 2017).

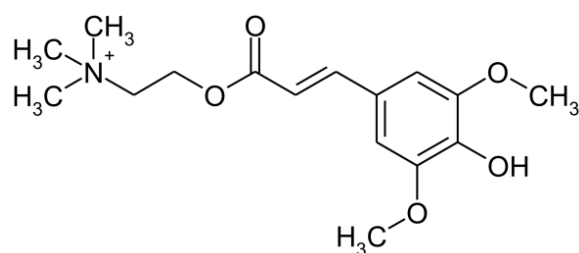
Figura 5 - Estrutura química do ácido sinápico presente na palma.



Fonte: Autores.

Os compostos fenólicos da canola permanecem no farelo e são considerados fatores anti-nutricionais, por imobilizarem minerais como cálcio, zinco, magnésio e ferro, impedindo sua absorção satisfatória. Além disso, interagem com a proteína em condições alcalinas extremas, normalmente utilizadas para solubilização proteica, gerando cor escura indesejável (Wanasundara et al., 2017; Arrutia et al., 2020). A sinapina (Figura 6), éster do ácido sinápico (Figura 5) e da colina, representa 80% dos compostos fenólicos do farelo de canola (Laguna et al., 2018). O farelo de canola possui aproximadamente 44% de proteína que, assim como a da soja, é destinada para uso animal e, mais recentemente, vem sendo purificada em isolados proteicos para consumo humano (Barthet & Daun, 2011).

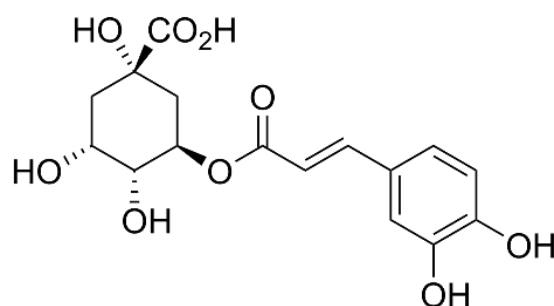
Figura 6 - Estrutura química da sinapina presente na canola.



Fonte: Autores.

A semente do girassol (*Helianthus annuus*) é rica em óleo e proteína, com aplicação na indústria alimentícia e nutracêutica. Assim como na canola, há formação de um complexo proteína-fenol irreversível em condições alcalinas, causando perdas nas propriedades sensoriais, estabilidade e vida-de-prateleira (Karefyllakis et al., 2017; Zoumpoulakis, Sinanoglou, Siapi, Heropoulos, & Proestos, 2017). A semente (fruto) do girassol descascada é composta de 20% proteína, basicamente globulinas e albuminas, sendo o único aminoácido limitante a lisina; e possui de 38 a 50% de óleo (Dunford, Martínez, & Salas, 2015; Wildermuth, Young, & Were, 2016). O mais abundante composto fenólico da semente de girassol é o ácido clorogênico (70%) (Figura 7), com utilização como antibacteriano, anticarcinogênico e antioxidante (Amakura, 2013; Karefyllakis et al., 2017). O farelo de girassol (30%), que pode ser usado com substituto da soja na alimentação animal, possui em média 32% de proteína e pode conter até 4% de compostos fenólicos na sua massa seca. A casca (25%) contém cerca de 6% de proteína e 3% de óleo e é majoritariamente composta por fibras, que representam até 60% da massa (Dunford et al., 2015; Gentil, Serra, & Castro, 2012; Lomascolo, Uzan-Boukhris, Sigoillot, & Fine, 2012).

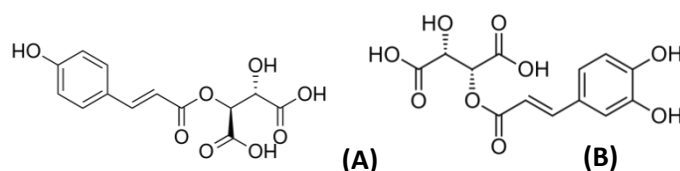
Figura 7 - Estrutura química do ácido 5-cafeoilquínico presente no girassol.



Fonte: Autores.

O amendoim (*Arachis hypogaea*) é uma leguminosa, utilizada majoritariamente para consumo humano (60%) na forma torrada ou de manteiga de amendoim, por exemplo, enquanto o restante é destinado à produção do óleo. É um alimento com potencial alergênico e que vem sendo relacionado à possível contaminação por aflatoxina (Chang et al., 2013; Suchoszek-Łukaniuk et al., 2011). A semente do amendoim possui 46% de óleo e 28% de proteína, das quais se destacam como principais a araquina e a conaraquina, que apresentam alta funcionalidade de espumação (Ghatak & Sen, 2013; Mühlbauer & Müller, 2020). Os principais compostos fenólicos do amendoim são as catequinas e os ácidos clorogênicos, encontrados na semente crua e torrada (Chang et al., 2016). O farelo do amendoim também é destinado para alimentação animal, com teor de proteína que pode atingir até 45% (Baladrán-Quintana, Mendoza-Wilson, Ramos-Clamont Montfort, & Huerta-Ocampo, 2019) e os principais polifenóis presentes no farelo são os ácidos cafeíco, cumárico e gálico. Na pele (tegumento) do amendoim os principais são os ácidos cafeíco, gálico, coumaroil-tartárico, caftárico e coutárico (Figura 8) (Chang et al., 2016).

Figura 8 - Estrutura química dos principais compostos fenólicos do amendoim: (A) ácido coutárico e (B) ácido caftárico.



Fonte: Autores.

3. Extração por Solventes

Diversos métodos de extração foram estabelecidos para obtenção dos compostos fenólicos da sua fonte alimentar de origem, dentre eles extração auxiliada por enzimas, por micro-ondas ou por ultrassom, entre outras (Khezeli, Daneshfar, & Sahraei, 2016; Fernández, Boiteux, et al., 2018; Alañón, Ivanović, Gómez-Caravaca, Arráez-Román, & Segura-Carretero, 2020). Porém, a extração mais comum é alcançada pelo contato com solventes orgânicos, por ser simples e frequente, devido à quantidade de estudos que a utilizam. Para esta metodologia são consideradas como variáveis o tipo de solvente, a temperatura, o tempo e a relação entre amostra e solvente (Nollet & Gutierrez-Urbe, 2018). Os solventes orgânicos são muito eficientes para a extração de compostos fenólicos de matrizes alimentares, mas

possuem como principais desvantagens a inflamabilidade e toxicidade, além de não serem biodegradáveis (Ruesgas-Ramón, Figueroa-Espinoza, & Durand, 2017). Desta forma, alternativas mais sustentáveis vêm sendo desenvolvidas para substituir estes solventes. Uma alternativa para este caso são os solventes eutéticos profundos.

3.1 Solventes eutéticos profundos (DES)

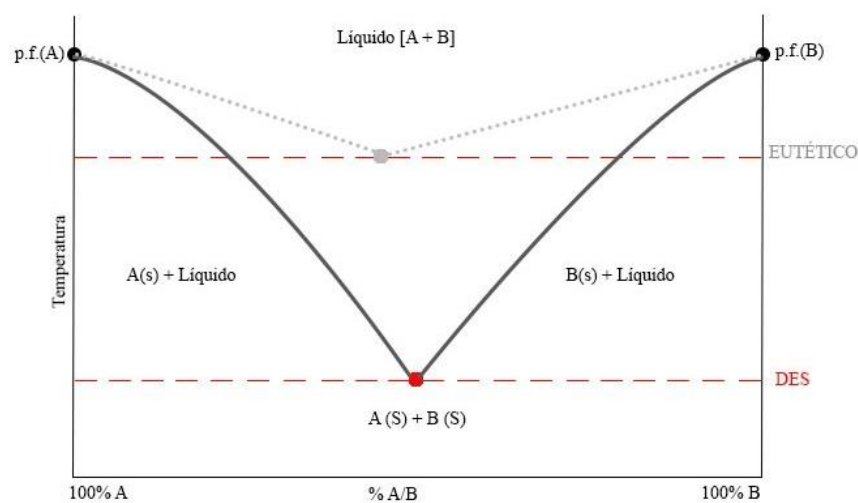
Os DES foram descritos primeiramente por Andrew Abbott, a princípio como sendo uma mistura de sais de amônio quaternário e sais de íons metálicos, formando um solvente líquido em temperatura ambiente, com ponto de congelamento mais baixo que o normal. Sua capacidade de se manter no estado líquido está relacionada à formação de pontes de hidrogênio entre compostos que doam ou aceitam elétrons ou prótons (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, & Tambyrajah, 2003). Devido ao apelo como solvente verde, diferentes formulações de DES vem sendo utilizadas para extrair compostos bioativos de plantas e bebidas, sendo o mais frequente a extração de compostos fenólicos, muitas vezes obtendo resultados melhores que os obtidos com solventes comuns (Socas-Rodríguez, Santana-Mayor, Herrera-Herrera, & Rodríguez-Delgado, 2020). Com a busca por uma química ambientalmente compatível, os DES foram classificados como “solventes verdes”, pois são biodegradáveis, biocompatíveis e sustentáveis, que são alguns dos princípios da extração verde. Além disso, a química verde prevê que os solventes devem ser seguros, atóxicos e não inflamáveis (Cvjetko Bubalo et al., 2018; Fernández, Boiteux, et al., 2018). Os DES são a alternativa sustentável dos líquidos iônicos (IL do inglês *ionic liquids*), compostos de ânions inorgânicos ou orgânicos e cátions orgânicos e que podem ser líquidos em temperaturas próximas à ambiente. Os IL são considerados tóxicos e pouco degradáveis, mas possuem similaridades com os DES, como ponto de fusão baixo, alta viscosidade, baixa pressão de vapor, além do baixo custo (Itoh & Koo, 2019; Socas-Rodríguez et al., 2020). Algumas aplicações dos DES são o uso como veículo solvente em fármacos com baixa solubilidade em água, extração de compostos bioativos de produtos e coprodutos, meio para preservação de bactérias, entre outros (Vanda, Dai, Wilson, Verpoorte, & Choi, 2018).

Existem três formas comuns de preparar os DES, que podem sofrer modificações, os métodos: ‘*heating and stirring*’ aquecer e agitar, ‘*freeze-drying*’ liofilizar e ‘*evaporating*’ evaporar. O primeiro consiste em aquecer os componentes para formação do DES a 80°C e agitar até obtenção de um líquido homogêneo, mas pode sofrer modificações de temperatura no caso do preparo de um DES natural; a liofilização é feita a partir de soluções dos

componentes do solvente misturadas e congeladas, seguidas de liofilização para obter o DES; no último método, os componentes são dissolvidos em água e evaporados a 50°C, em evaporador rotatório, até obter peso constante (Dai, Witkamp, Verpoorte, & Choi, 2015; Socas-Rodríguez et al., 2020).

Para obter-se um DES é necessário misturar dois ou três componentes, dos quais ao menos um deve estar no estado sólido, sendo um receptor e um doador de hidrogênio, em molaridades adequadas, que interagem gerando uma mistura eutética, ou seja, uma substância que se comporta como pura durante um processo de fusão. Os componentes dos DES possuem pontos de fusão diferentes e a interação entre eles durante o preparo forma as ligações de hidrogênio, provocando uma queda “profunda” nesta temperatura de fusão (Figura 9). Existem quatro tipos de DES, formados de sais quaternários de amônio, halogenetos metálicos hidratados ou não e doadores orgânicos de hidrogênio (Tabela 3) (Smith, Abbott, & Ryder, 2014; Cvjetko Bubalo et al., 2018; Vanda et al., 2018; Socas-Rodríguez et al., 2020).

Figura 9 - Esquema do ponto eutético de duas substâncias.



Fonte: Autores.

Tabela 3 - Composição dos tipos de DES com exemplos.

DES	Componente 1	Componente 2
Tipo I	Sais quaternários Ex. ChCl	Halogenetos metálicos Ex. ZnCl ₂ ; CuCl ₂ ; LiCl ₂
Tipo II	Sais quaternários Ex. ChCl	Sais metálicos hidratados Ex. CuCl ₂ ou CrCl ₂ ou NiCl ₂ • H ₂ O;
Tipo III	Sais quaternários Ex. ChCl	Doadores de hidrogênio Ex. C ₃ H ₈ O ₃ ; C ₆ H ₁₂ O ₆ ; C ₃ H ₆ O ₃
Tipo IV	Sais metálicos Ex. ZnCl ₂	Doadores de hidrogênio Ex. CH ₄ N ₂ O; C ₂ H ₆ O ₂ ; C ₂ H ₅ NO

ChCl: Cloreto De Colina;

C₃H₈O₃: Glicerol; C₆H₁₂O₆: Glicose; C₃H₆O₃: Ácido Lático;

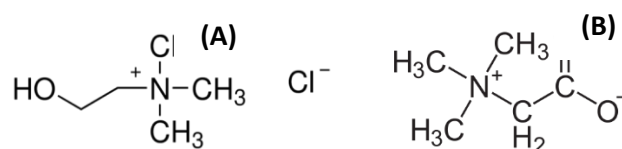
CH₄N₂O: Ureia; C₂H₆O₂: Etilenoglicol; C₂H₅NO: Acetamida

Fonte: Autores.

3.2 Solventes eutéticos profundos naturais

Os solventes eutéticos profundos naturais (NADES da sigla em inglês de *natural deep eutectic solvents*) são considerados uma derivação dos DES. Esses solventes utilizam na sua composição metabólitos primários como açúcares, álcoois, aminoácidos, ácidos orgânicos e sais quaternários de amônio naturais (Figura 10) como o cloreto de colina, componente do complexo B, e a betaína, um aminoácido não proteico amplamente distribuído em tecidos animais e vegetais, como aceptores e doadores de hidrogênio (Craveiro et al., 2016; Fernández, Boiteux, et al., 2018; Socas-Rodríguez et al., 2020).

Figura 10 - Estrutura química do (A) cloreto de colina e da (B) betaína.



Fonte: Autores.

A proposta dos NADES é obter um solvente alternativo, composto somente de ingredientes naturais, que acredita-se aparecerem em todas as células vivas, através da combinação de compostos presentes, como uma terceira fase líquida imiscível nas outras duas fases: água e lipídios, desenvolvendo funções de biossíntese, solubilização e armazenamento (Choi et al., 2011; Cvjetko Bubalo et al., 2018; Vanda et al., 2018). Os NADES são preparados pelos mesmos métodos dos DES e podem ser classificados de quatro formas: derivados de ácidos orgânicos, derivados de cloreto de colina, misturas de açúcares ou outras combinações. Esperava-se que estes solventes se tornassem solventes universais, mas eles são extremamente seletivos e, por isso, cada aplicação depende do NADES mais propício (Fernández, Boiteux, et al., 2018; Choi & Verpoorte, 2019). Cada solvente tem propriedade físico-química própria, sendo que as combinações de componentes alteram a polaridade e consequentemente, a capacidade de extração de compostos bioativos. Os solventes com menor polaridade apresentaram menos eficácia na extração de compostos polares e alta para não polares. Estudos demonstraram que NADES à base de açúcares e outros poliálcoois tem polaridade similar à do metanol e são menos polares que os NADES à base de ácidos orgânicos (Dai et al., 2015; Radošević et al., 2016).

Tanto NADES como DES possuem alta viscosidade, associada à presença das ligações de hidrogênio, que reduzem a mobilidade molecular, e esta característica pode interferir no tempo que é gasto manipulando um solvente viscoso (Fernández, Boiteux, et al., 2018). Dai et al. (2015) indicaram que a adição superior a 50% (v/v) de água rompe as interações de hidrogênio e desfaz a supermolécula que forma os NADES, porém, adições menores são benéficas, pois modelam o solvente para dissolução de substâncias com características diferentes. A adição de água pode ser realizada durante a preparação do solvente ou depois de pronto, entre 20 e 30% ajuda a otimizar a seletividade do NADES e ajustar a polaridade (Cvjetko Bubalo et al., 2018; Fernández, Boiteux, et al., 2018; Vilková, Płotka-Wasyłka, & Andruch, 2020).

Os NADES, por estarem presentes em células, estão relacionados a aplicações na área da saúde, como na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia. Por isso há estudos que visam extrair compostos fenólicos de coprodutos (Cvjetko Bubalo et al., 2018; Vanda et al., 2018; Choi & Verpoorte, 2019). Há estudos diversos sobre o uso dos NADES/DES para extração de compostos fenólicos de sementes de café (*Coffea arabica* L. – Rubiaceae) (Ahmad, Pertiwi, Kembaren, Rahman, & Mun'im, 2018), alecrim (*Rosmarinus officinalis* L. – Lamiaceae) (Barbieri et al., 2020), casca de toranja (*Citrus paradisi* Macfad – Rutaceae) (El Kantar et al., 2019), folhas de amoreira (*Morus alba* L. – Moraceae) (Gao et al., 2020).

Em suma, NADES são solventes biodegradáveis de baixo custo e simples preparação, sem gerar resíduos, com grande faixa de polaridade e alto poder de solubilização. Além disso, não são inflamáveis e tóxicos, como os solventes orgânicos. Uma das desvantagens dos NADES é a pressão de vapor próxima a zero, porque dificulta a recuperação do composto extraído permitindo, atualmente, seu uso em escala industrial apenas para obtenção de produtos que não necessitam de recuperação (Cvjetko Bubalo et al., 2018; Socas-Rodríguez et al., 2020)

3.3. Solventes eutéticos profundos terapêuticos

Como uma alternativa farmacêutica, existem os solventes eutéticos profundos terapêuticos (THEDES – da sigla em inglês de *therapeutic deep eutectic solvents*), que podem ser formados por um componente farmacêutico associado a um constituinte do THEDES ou o fármaco pode ser solubilizado em um DES pré-formado. THEDES são capazes de aumentar o potencial de solubilidade, penetração e absorção do ingrediente farmacêutico na mistura eutética (Barros et al., 2017; Socas-Rodríguez et al., 2020). Os THEDES foram propostos pela primeira vez em um estudo que verificou o efeito de misturas eutéticas compostas de ibuprofeno e diferentes terpenos no aumento da absorção transdérmica. Os resultados indicaram que com o uso dos DES se atinge a máxima permeação de ibuprofeno, capaz de reduzir o ponto de fusão para a mesma temperatura do experimento de permeação (Stott, 1998). As vantagens do uso dos THEDES são as altas estabilidade e solubilização de diversos compostos, inclusive os pouco solúveis em água, e o aumento da biodisponibilidade de compostos farmacêuticos (Barros et al., 2017). Outro estudo demonstrou que um DES formado de cloreto de colina:ácido ascórbico foi capaz de solubilizar dexametasona, um medicamento que, associado à vitamina C, ajuda a diferenciação de células-tronco em células osteogênicas (Silva, Reis, Paiva, & Duarte, 2018).

3.4. Estabilidade dos compostos fenólicos em DES

Apesar da recente introdução dos DES, estão disponíveis na literatura estudos que avaliaram a estabilidade dos compostos fenólicos após a extração com DES, em comparação com o uso de solventes orgânicos convencionais. A composição dos DES justifica seu potencial estabilizante, uma vez são formadas ligações de hidrogênio entre seus componentes,

que além de melhorar a solubilidade e o poder de extração de compostos fenólicos, pode também evitar sua rápida degradação (Choi et al., 2011; Dai, Verpoorte, & Choi, 2014).

Dai et al. (2014) avaliaram a estabilidade da cartamina, um pigmento natural do cártamo (*Carthamus tinctorius* L. - Compositae) usado como aditivo alimentar e cosmético. A cartamina foi extraída com cinco tipos de NADES, com etanol (40%) e com água e sua estabilidade foi avaliada sob calor, por até 120 min, quanto ao armazenamento em diferentes temperaturas (-20°C, 4°C e 25°C), por 60 dias, e sob exposição à luz branca, por 15 dias. A cartamina foi mais estável ao tratamento térmico no NADES formado de xilitol:cloreto de colina em comparação com a extração aquosa, tendo a perda mais expressiva sido verificada na maior temperatura testada (80°C). A solução de NADES:cartamina foi exposta a 24 horas de luz em temperatura ambiente. Ocorreu degradação entre as amostras que ficaram cobertas e expostas a luz, mas não houve diferença para os NADES compostos de glicose:cloreto de colina, sacarose:cloreto de colina e água e a perda mais acentuada foi vista nos extratos de solvente orgânico e na água, expostas à luz. Sob congelamento a cartamina se manteve estável por 7 dias, mas depois de 15 dias houve uma perda de aproximadamente 10% na maioria dos NADES e de 50% em água e 40% no extrato hidroetanólico. Armazenado a 4°C, o pigmento ficou estável pelo período de 30 dias no NADES composto de sacarose:cloreto de colina e sofreu degradação de 80% do extrato aquoso e 60% no hidroetanólico.

Em outro estudo, Dai et al. (2016) avaliaram a estabilidade da antocianina cianidina extraída com NADES de ácido láctico:glicose de pétalas de duas variedades da planta ornamental *Catharanthus roseus* (L.) G.Don - Apocynaceae, ao calor, por até 120 minutos, e ao armazenamento a -20°C, 4°C e 25°C, por 90 dias. A cianidina se mostrou mais estável do que o extrato etanólico acidificado a 60°C, enquanto que a 80°C e 40°C não houve diferença entre o solvente orgânico e o NADES. O NADES formado de ácido láctico:glicose manteve a cianidina estável por 90 dias a -20°C, por 30 dias a 4°C e, em temperatura ambiente, houve degradação de 60% após o período de armazenamento. O etanol acidificado, a -20°C, apresentou curva de degradação similar ao extrato de NADES armazenado em temperatura bem superior: 4°C.

Fernández et al (2018) estudaram a estabilidade de compostos fenólicos de diferentes tipos de resíduos (bagaço de azeitona; escapas e umbelas da cebola (*Allium cepa* L. – Amaryllidaceae); pele, semente e frutos descartados de tomate (*Solanum lycopersicum* L. – Solanaceae) e pera (*Pyrus communis* L. - Rosaceae)) ao armazenamento a -18°C, 4°C e 25°C, por 60 dias, em NADES de ácido láctico:glicose, em água e em metanol. A estabilidade de oito compostos fenólicos, presentes nos coprodutos de cebola, tomate, pera e azeitona, foi avaliada

ao armazenamento, a -18 e 4°C. Todos os compostos permaneceram estáveis em solvente natural de ácido láctico:glicose e metanol por todo o período da análise e no extrato aquoso foi registrado uma perda de 90% de quercetina e apigenina, principalmente. Sob temperatura ambiente (25°C) apenas oleuropeína, quercetina, apigenina e hidroxitirosol apresentaram perdas de 30 a 50% (Fernández, Espino, Gomez, & Silva, 2018).

Jelińsky et al. (2019) analisaram a estabilidade da curcumina, um polifenol presente na cúrcuma (*Curcuma longa* L. - Zingiberaceae), à luz branca, em NADES de cloreto de colina:glicerol, em metanol e na cúrcuma em pó, por de 15 a 120 minutos. A curcumina em NADES se manteve estável por toda a análise, enquanto a extraída com metanol e a cúrcuma em pó tiveram uma perda progressiva chegando a apenas 5% de concentração de curcumina no metanol e 19% na cúrcuma em pó ao final do experimento.

Panić et al. (2019) observaram a estabilidade de antocianinas do bagaço da uva (*Vitis vinífera* L. – Vitaceae) utilizando duas combinações de NADES e extrato hidroetanólico acidificado sob armazenamento a -18°C, 4°C e 25°C, por 60 dias. Aproximadamente 70% das antocianinas do bagaço da uva foram degradadas em armazenamento à 4°C na formulação de NADES cloreto de colina:prolina:ácido málico, tendo redução igual ou pior ao extrato hidroetanólico acidificado, enquanto o NADES composto de cloreto de colina:ácido cítrico teve a melhor estabilidade a 4°C e -18°C.

Barbieri et al (2020) utilizaram cinco combinações de NADES para extrair e investigar a estabilidade de compostos fenólicos do alecrim (*Rosmarinus officinalis* L. - Lamiaceae) ao armazenamento, por 72h, a 25°C. A degradação dos polifenóis do alecrim foi mensurada comparando a atividade antioxidante inicial e do dia de armazenagem. Após as 72h, a maior degradação ocorreu no extrato etanólico e o NADES que manteve melhor os compostos fenólicos foi o formado por cloreto de colina:ácido oxálico.

Como pode ser observado, os trabalhos disponíveis na literatura demonstram grande potencial para a capacidade estabilizante de DES sobre compostos fenólicos extraídos, quando em comparação com solventes convencionais. Mais avaliações necessitam ser realizadas, uma vez que a composição do solvente utilizado parece ter enorme influência no resultado final.

4. Uso de DES em Oleaginosas

Como anteriormente relatado, as oleaginosas são ricas fontes de compostos fenólicos e os estudos vem apontando melhora no rendimento de extração desses compostos, além do

aumento de sua estabilidade, pelo uso dos DES, que são considerados alternativa verde aos solventes orgânicos. Em uma busca nas bases de dados disponíveis, sobre o assunto extração de compostos fenólicos em oleaginosas e seus coprodutos com uso de DES/NADES/THEDES, foram encontrados 16 artigos, que corresponderam aos objetivos desta revisão. Destes, 9 utilizaram azeitona ou seus coprodutos, 2 de coprodutos da palma, 1 de soja, 1 de amendoim, 1 de canola, 1 de amêndoa, 1 de coproduto de nozes e 1 utilizou o coproduto de uma leguminosa não-oleaginosa, o grão-de-bico. A seguir estão apresentados os principais resultados desses estudos, que também se encontram sumarizados na Tabela 4.

4.1 Extração de compostos fenólicos de oleaginosas e seus coprodutos com uso de DES

4.1.1 Folhas de noqueira

Folhas de noqueira, árvore da qual provém as nozes, foram extraídas sob aquecimento a 50°C, por 60 minutos e 600 rpm, com quinze combinações de DES usando etanol:água, etanol puro e água pura como controles. Foram quantificados o ácido 3-*O*-cafeoilquinico, glicosídeo de quercetina e pentosídeo de quercetina por UFLC. O DES composto por cloreto de colina:ácido fenilproprionico obteve melhor rendimento e o cloreto de colina:ácido láctico gerou a pior extração (Vieira et al., 2018).

4.1.2 Óleo de Amêndoa

Khezeli et al. (2016) analisaram a capacidade dos DES de cloreto de colina:etilenoglicol (1:2) de extrair compostos fenólicos previamente adicionados ao óleo de amêndoa. Nesse estudo foram adicionadas quantidades conhecidas de compostos fenólicos ao óleo de amêndoa e a melhor recuperação se deu para os ácidos ferúlico e cinâmico e a pior para o ácido cafeíco.

4.1.3 Produtos de soja

Diversos produtos de soja como farinha, grãos, macarrão, cereais matinais, bebidas de soja, entre outros, foram testados para extração de isoflavonas por dezessete tipos de NADES, com dois ou três componentes. Um experimento de otimização utilizou um cereal matinal com uma quantidade conhecida de isoflavonas, buscando a melhor combinação de NADES,

porcentagem de água adicionada, relação NADES:amostra, tempo e temperatura de extração e potência de sonicação, e foram definidos cloreto de colina:ácido cítrico; 1:1; 30% de água; relação NADES:amostra 3:1; 60°C por 60 minutos, 616 W. Daidzeína foi a isoflavona em maior concentração nos produtos derivados da soja (Bajkacz & Adamek, 2017).

4.1.4 Azeitona: produtos e coprodutos

A extração de polifenóis em azeitona e seus coprodutos utilizando solventes eutéticos profundos foi a mais explorada dentre as oleaginosas. García et al (2016) utilizaram 11 combinações diferentes de DES, com dois ou três componentes cada, a fim de identificar, no azeite de oliva virgem, compostos fenólicos. As amostras foram agitadas em banho aquecido a 40°C, por 1h, utilizando água e solução metanólica como controles e os extratos obtidos foram avaliados por HPLC. Foram identificados 13 compostos no azeite de oliva virgem em praticamente todos os extratos de DES e os que tiveram maior rendimento foram os DES formados por cloreto de colina:xilitol e cloreto de colina:1,2-propanodiol enquanto o menor rendimento foi obtido com o DES composto de cloreto de colina:sacarose. Os solventes compostos por ácidos orgânicos (cloreto de colina:ácido láctico e cloreto de colina:ácido malônico) extraíram melhor fenóis simples, hidroxitirosol e tirosol. Os DES formados com álcoois (cloreto de colina:glicerol, cloreto de colina:1,4-butanodiol; cloreto de colina:1,2-propanodiol) extraíram melhor oleacina e oleocanto e obtiveram resultados similares aos da amostra extraída com solução metanólica.

Outro estudo com azeite de oliva utilizou duas combinações de DES (cloreto de colina:etilenoglicol e cloreto de colina:glicerol) para verificar o poder de extração dos DES de compostos fenólicos adicionados ao azeite (Khezeli et al., 2016). Para a extração, a amostra foi adicionada dos ácidos ferúlico, caféico e cinâmico e diluída em hexano (1:1) e em seguida misturada ao DES, sonicada por 5 minutos, centrifugada e a fase correspondente ao DES foi avaliada em HPLC. O DES de cloreto de colina:etilenoglicol foi mais eficiente na extração dos compostos fenólicos adicionados previamente e os compostos mais abundantes foram os ácidos cafeíco e ferúlico, 100% recuperados em relação à quantidade adicionada.

Paradiso et al. (2019) investigaram a concentração de polifenóis do azeite de oliva extra virgem usando NADES de ácido láctico:glicose:água, extraíndo a amostra com hexano e NADES por agitação em vórtex. O teor de compostos fenólicos foi quantificado por método de Folin-Ciocalteu e o perfil de compostos extraído foi identificado por análise em HPLC. No azeite de oliva extra virgem as melhores extrações obtiveram derivados do hidroxitirosol e

tirosol, utilizando NADES composto de um ácido orgânico (ácido láctico:glucose:água), de modo similar ao obtido por García et al. (2019) no mesmo tipo de amostra. Shabani et al (2020) também utilizaram DES composto de ácido láctico:glucose:água (6:1:6) sobre azeite de oliva extra virgem, mas realizaram uma otimização da extração dos compostos fenólicos totais variando temperatura, tempo de sonicação, tempo e velocidade de centrifugação e relação DES/amostra. A quantificação foi alcançada por método eletroquímico. Os melhores resultados foram obtidos com relação DES:amostra de 1:2, 10 minutos de sonicação e centrifugação a 9000 rpm por 10 min em temperatura ambiente. Em comparação entre o método espectrofotométrico realizado por Paradiso et al. (2016), o método proposto por Shabani et al (2020) obteve resultados similares na determinação dos ácidos caféico e vanílico.

Os compostos fenólicos do bagaço da azeitona, coproduto gerado após a extração do óleo, foram extraídos por diferentes métodos (homogeneizador de alta velocidade, micro-ondas, ultrassom e pressão hidrostática) com quatro tipos de NADES de cloreto de colina associado a maltose, glicerol, ácido cítrico e ácido láctico (Chanioti & Tzia, 2018). Na extração por micro-ondas e pressão hidrostática, o melhor NADES foi cloreto de colina:ácido láctico. Com ultrassom e homogeneização, o melhor NADES foi composto com ácido cítrico, sendo que em todas as extrações houve melhor rendimento de oleuropeína e quando aplicadas temperaturas mais altas, a extração com NADES de hidroxitirosol e rutina melhorou em relação aos solventes controle (álcool e água). Neste estudo, foi definido como o melhor método a homogeneização para os NADES de ácido láctico, ácido cítrico e glicerol, que extraíram as maiores quantidades de oleuropeína, sem diferença significativa entre os NADES. Fernández-Prior et al. (2020) testaram em experimentos de otimização, para extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona: dez formulações de DES, temperatura, tempo e relação DES:amostra. Dos dez tipos de NADES testados, se destacou o formado de cloreto de colina:ácido glicólico:ácido oxálico o qual obteve a melhor extração em banho termostático a 120°C, com relação de 1:1 de NADES:bagaço de azeitona.

Outro coproduto da produção de azeitonas são as folhas da oliveira, que representam até 10% da massa das azeitonas colhidas, que chegam ao moinho. Alañón et al. (2020) extraíram das folhas da oliveira compostos fenólicos com nove combinações de DES auxiliado por aquecimento em micro-ondas, por 20 minutos, a 65°C, e usando solução hidrometanólica como controle. Um total de 48 compostos foram identificados por HPLC, dentre eles oleuropeína, ácido elenólico e glicosídeo de luteolina. O melhor DES testado foi o de cloreto de colina:etilenoglicol e os piores cloreto de colina:ácido tartárico e cloreto de

colina:ácido oxálico, coincidentemente os dois solventes com as maiores viscosidades. Após otimização, o estudo concluiu que as melhores condições de extração para o DES de cloreto de colina:etilenoglicol foram 79,6°C, 43,3% de água adicionada e aquecimento em micro-ondas por 16,7 min.

Ainda utilizando folhas de oliveira como matéria-prima, Kaltsa et al. (2020) avaliaram DES formado por glicina:ácido láctico, em diferentes proporções, em banho de óleo a 50°C, sob agitação magnética a 500 rpm, por 150 minutos. A melhor relação molar entre os componentes do DES foi 5:1, que obteve melhor rendimento de extração do que os controles: metanol, etanol e água. Dentre os polifenóis identificados pelo estudo em maior quantidade encontraram o hidroxitirosol, seguido de oleuropeína e glicosídeo de luteolina (Kaltsa et al., 2020), em acordo com o encontrado por Alañón et al (2020). (Zurob et al., 2020) testaram oito preparações de NADES na extração de hidroxitirosol em folhas de oliveira, utilizando banho ultrassônico a 35°C por 24h, com água e etanol:água como controle. Quatro formulações se mostraram melhores do que os solventes convencionais na extração do polifenol, sendo o NADES composto de ácido cítrico:glicina:água (2:1:1) o que alcançou a maior eficiência de extração.

4.1.5 Coprodutos da palma

Fu et al. (2017) avaliaram a possibilidade do uso de DES como uma forma verde de extrair polifenóis da casca seca da palma. Para isto utilizaram oito combinações de DES, assim com o cloreto de colina como receptor de hidrogênio e etilenoglicol, glicerol, xilitol, fenol e os ácidos fórmico, cítrico, oxálico e malônico como doadores de hidrogênio. A amostra e o DES passaram por extração em banho térmico a 40°C por 6h e avaliação por HPLC. Os DES com ácidos orgânicos na sua composição alcançaram melhores resultados e dentre estes o cloreto de colina:ácido fórmico se mostrou o mais eficiente e atingiu maiores valores de ácido protocatecuico, epicatequina, catequinas e ácido caféico, em ordem decrescente (Fu et al., 2017).

Tan et al (2018) utilizaram outro coproduto da palma, cachos vazios dos frutos, para extrair lignina com seis tipos de DES com pH ácido, básico e neutro, extraíndo em banho de óleo, a 120°C, por 8h. Os DES de cloreto de colina:ácido láctico e glicose:ácido láctico obtiveram melhor dissolução da lignina, em comparação a outras composições, mostrando que DES formados por ácidos orgânicos apresentaram melhor afinidade pela biomassa de palma.

4.1.6 Farelo de Canola

Wongsirichot et al. (2019) aplicaram três proporções molares de cloreto de colina com glicose, glicerol e etilenoglicol, gerando nove combinações de NADES para extração de ácido sinápico do farelo de canola e metanol como controle. As amostras passaram por aquecimento a 40, 50 e 60°C, por 2 horas sob agitação a 1000 rpm. O aumento da temperatura elevou a concentração de ácido sinápico nos NADES, mas não interferiu na extração com o solvente orgânico; a relação molar dos componentes não interferiu no rendimento final do polifenol em questão. O melhor NADES foi o que continha glicerol.

4.1.7 Casca de amendoim

Flavonoides da casca do amendoim foram extraídos através de combinações de líquidos iônicos, usando imidazol como aceptor de hidrogênio e ácidos orgânicos como doadores de hidrogênio. As amostras foram submetidas a extração por micro-ondas por 10 minutos a 333K (59,85°C) e quantificado por HPLC. O melhor solvente foi o composto de imidazol:ácido láctico, após otimização foram definidos as seguintes condições: 8 minutos de extração, a 323 K (49,85°C) (Balaraman, Sivasubramaniyam, & Rathnasamy, 2020).

4.1.8 Brotos de grão de bico

Shang et al. (2019) propuseram extrair isoflavonas dos brotos de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.- Leguminosae) utilizando aplicação de ultrassom a 25kHz, 100 W, por 20 minutos, em vinte combinações de DES. Neste estudo foram quantificadas ononina, sissotrina, formononetina e biocanina-A, utilizando como aceptores de hidrogênio o cloreto de colina, a betaína e a prolina. Todas as isoflavonas obtiveram maiores rendimentos de extração com uso de cloreto de colina, em combinação com propilenoglicol e etilenoglicol.

Tabela 4 - Resumo da literatura disponível sobre extração de compostos fenólicos de oleaginosas com uso de DES/NADES/THEDES

Matéria-prima	Composto Alvo	Composição DES	RM ¹	Método de Extração	Quantificação/Determinação	Resultados	Referência
Folhas de oliveira	Compostos fenólicos	Cloreto de colina:Ácido láctico	1:2	MAE ² por 20 min a 65°C (escolher o melhor DES)	Folin-Ciocalteu – Quantificação HPLC-DAD-ESI-TOF-MS - Determinação	Melhor DES – CC:Etg Pior DES – CC:AT Otimização do MAE com o melhor DES – 79,6°C, 43,3% de água, 16,7 min	(Alañón et al., 2020)
		Cloreto de colina:Ácido oxálico	1:1				
		Cloreto de colina:Ácido tartárico	2:1				
		Cloreto de colina:1,4-Butanodiol	1:6				
		Cloreto de colina:Etilenoglicol	1:2				
		Cloreto de colina:Xilitol	2:1				
		Cloreto de colina:1,2-Propanodiol	1:1				
		Cloreto de colina:Maltose	3:1				
		Cloreto de colina:Ureia	1:2				
Metanol:água	8:2						
Produtos de soja	Isoflavonas	17 combinações de NADES		Otimização de UAE ³	UHPLC-UV	Melhor NADES – CC:AC 1:1 30% de água 60°C, 60 min	(Bajkacz & Adamek, 2017)
Casca de amendoim	Flavonoides (Quercitina)	Imidazol:Ácido láctico		MAE-LLME ⁴ , 10 min a 60°C	RP-HPLC - Quantificação NMR - Determinação	Melhor pDES – I:L Otimização – 8 min a 50°C Maior degradação – I:C 89,6% em 30 dias	(Balaraman et al., 2020)
		Imidazol:Ácido cítrico					
		Imidazol:Ácido málico					
		Imidazol:Ácido oxálico					
Bagaço de azeitona virgem	Compostos fenólicos	Cloreto de colina:Ácido cítrico	1:2	HAE ⁵ (homogenato) MAE UAE (banho) HHPAT ⁶ (alta pressão hidrostática)	Folin-Ciocalteu e HPLC - Quantificação	HAE foi o mais eficiente Melhores DES - CC:AL e CC:AC	(Chanioti & Tzia, 2018)
		Cloreto de colina:Ácido láctico					
		Cloreto de colina:Maltose					
		Cloreto de colina:Glicerol					
Orujo - azeitona	Compostos fenólicos	Cloreto de Colina:Glicerol	1:2	Tratamento térmico até 90°C Os dois melhores	Folin Ciocalteu – Quantificação HPLC - Identificação	Melhor DES até 90°C – 5, 6 e 9 Até 180°C – CC:BT e CC:AG:AO	(Fernández-Prior et al., 2020)
		Cloreto de Colina:Xilitol	2:1				
		Cloreto de Colina:Sacarose	1:1				
		Betaína:Sacarose	2:1				
		Cloreto de Colina:Ácido malônico	1:1				

		Betaína:Ácido levulínico	1:2	solventes –			
		Cloreto de Colina:1,4-Butanodiol	1:5	vapor a 180°C			
		Cloreto de Colina:1,2-Propanodiol	1:1	Otimização do			
		Cloreto de Colina:Ácido glicólico:Ácido oxálico	1:1,7 :0,3	melhor solvente			
		Cloreto de Colina:Etilenoglicol	1:2				
Casca de palma	Polifenóis	Cloreto de Colina:Etilenoglicol	1:1	Extração por refluxo a 40°C por 6h	HPLC-MS	Melhores DES CC:AF, CC:AC, CC:AO e CC:AM	(Fu et al., 2017)
		Cloreto de Colina:Glicerol	1:1				
		Cloreto de Colina:Xilitol	1:1				
		Cloreto de Colina:Fenol	5 cb				
		Cloreto de Colina:Ácido Fórmico	1:1				
		Cloreto de Colina:Ácido cítrico	1:1				
		Cloreto de Colina:Ácido oxálico	1:1				
		Cloreto de Colina:Ácido malônico	1:1				
Azeite de oliva virgem	Compostos fenólicos	Cloreto de Colina:Glicerol	1:2	Agitação em banho térmico a 40°C, 60 min	HPLC-DAD - Quantificação	Melhor DES CC:X Pior DES CC:S (4:1), pior que metanol 80%	(García, Rodríguez-Juan, Rodríguez-Gutiérrez, Rios, & Fernández-Bolaños, 2016)
		Cloreto de Colina:Ácido láctico	1:2				
		Cloreto de Colina:Urea	1:2				
		Cloreto de Colina:Sacarose	1:1				
		Cloreto de Colina:Sacarose	4:1				
		Cloreto de Colina:1,4-Butanodiol	1:5				
		Cloreto de Colina:Xilitol	2:1				
		Cloreto de Colina:1,2-Propanodiol	1:1				
		Cloreto de Colina:Ácido malônico	1:1				
		Cloreto de Colina:Urea:Glicerol	1:1:1				
		Frutose:Glicose: Sacarose	1:1:1				
Folhas de oliveira	Polifenóis	Glicina:Ácido láctico	5:1	Banho de óleo, 500 rpm, 50°C, 150 min	Folin Ciocalteu - Determinação	Melhor DES a 5:1, mais que a etanol e metanol 60%, o dobro da água. Melhor a 80°C	(Kaltsa et al., 2020)
			7:1				
			9:1				
			11:1				
			13:1				
Óleo de amêndoa, gergelim⁹, canela¹⁰ e oliva	Ácidos ferúlico, caféico e cinâmico	Cloreto de colina:Etilenoglicol	1:2	UAE (banho ultrassônico) por 5 min	HPLC	DES1 melhor que o DES 2	(Khezeli et al., 2016)
		Cloreto de colina:Glicerol	1:2				

Azeite de oliva extra virgem	Polifenóis	Ácido lático:Glicose:Água	6:1:6	Agitação em vórtex	Folin Ciocalteu – Determinação UV-VIS	DES foi capaz de extrair CFT dos óleos, similar ao Folin	(Paradiso, Summo Clemente, Summo Pasqualone, & Caponio, 2016)
Azeite de oliva extra virgem	Polifenóis	Ácido lático:Glicose:Água	3:1:3	Agitação em vórtex	UV-VIS e HPLC	NADES foi capaz de extrair hidroxitirosol e derivados do tirosol do azeite	(Paradiso, Squeo, Pasqualone, Caponio, & Summo, 2019)
Azeite de oliva extra virgem	Ácido gálico Ácido vanílico	Ácido lático:Glicose:Água	6:1:6	UAE otimização temperatura, tempo de sonicação, centrifugação (tempo e velocidade), DES:amostra	GC/MWCNT/TiO2	Otimização: 1:2 DES:amostra; 10 min UAE, sem aquecimento; 12000 rpm; 5 min	(Shabani et al., 2020)
Broto de grão de bico	Isoflavonas	20 combinações de Cloreto de colina com frutose, etilenoglicol, propilenoglicol, glicerol, 1,4-butanodiol, ácido málico, ácido lático, maloato, ureia, ácido málico e xilitol, ácido málico e prolina, ureia e propilenoglicol; betaina com glicerol, ácido cítrico, ácido málico, ácido málico e glicose; prolina com glicose, ácido málico, sacarose, glicerol.		UAE, 20 min 100W	UPLC-TSQ - Quantificação	Melhor DES – CC:PPG 1:1 Pior DES – B:AM:G Otimização: 33% água, 35 min, 59°C	(Shang et al., 2019)
Cachos de frutos de palma vazios	Lignina	Cloreto de colina:Ácido lático Glicose:Ácido lático Cloreto de colina:Glicose Cloreto de colina:Glicerol Cloreto de colina:Urea Carbonato de potássio:Glicerol	1:5 1:5 1:1 1:2 1:2 1:6	Incubado em banho de óleo a 120°C por 8h	Protocolo NREL ⁸	Melhor DES – CC:AL	(Tan, Ngho, & Chua, 2018)
Folhas de	Polifenóis	Cloreto de colina:Ácido acético	1:2	HAE ⁷ por 60	UFLC -	Melhor DES – CC:AB	(Vieira et al.,

nogueira		Cloreto de colina:Ácido propionico	1:2	min, 50°C 600 rpm	Quantificação	Otimização: 180 min, 30°C, 53% de água	2018)
		Cloreto de colina:Ácido butirico	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido valérico	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido glicolítico	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido lático	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido fenilacético	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido 3-fenilpropionico	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido málico	1:1				
		Cloreto de colina:Ácido malônico	1:1				
	Cloreto de colina:ácido glutarico	1:1					
	Cloreto de colina:Ácido cítrico	2:1					
Farelo de canola	Ácido sinápico	Cloreto de colina:Glicose	1:1	Extração a 1000rpm por 2h em 40, 50 e 60°C	Folin-Ciocalteau – Quantificação	Melhor DES – CC:GI 1:1	(Wongsirichot, Gonzalez-Miquel & Winterburn, 2019)
		Cloreto de colina:Glicose	1,5:1				
		Cloreto de colina:Glicose	2:1				
		Cloreto de colina:Glicerol	1:2				
		Cloreto de colina:Glicerol	1:1,5				
		Cloreto de colina:Glicerol	1:1				
		Cloreto de colina:Etilenoglicol	1:3				
		Cloreto de colina:Etilenoglicol	1:2				
Cloreto de colina:Etilenoglicol	1:1,5						
Folha de oliveira	Hidroxitirosol	Cloreto de colina:Frutose	1:1	UAE (banho ultrassônico) a 35°C por 24h	HPLC-UV - Quantificação	Melhor NADES – AC:G e AC:Gli	(Zurob et al., 2020)
		Cloreto de colina:Frutose	1:2				
		Cloreto de colina:Ácido cítrico	1:1				
		Cloreto de colina:Ácido lático	1:2				
		Cloreto de colina:Glicose	1:1				
		Cloreto de colina:Ácido cítrico	2:1				
		Ácido lático:Glicose	5:1				
Ácido cítrico:Glicina	2:1						

¹Relação Molar; ²Extração assistida por micro-ondas (Microwave assisted extraction); ³Extração assistida por ultrassom (Ultrassom assisted extraction);

⁴Microextração líquido-líquido assistida por micro-ondas (Microwave-assisted liquid-liquid microextraction); ⁵Extração assistida por homogeneização (Homogenate assisted extraction)

⁶Extração assistida por alta pressão hidrostática (High hydrostatic pressure assisted extraction); ⁷Extração assistida por calor (Heat assisted extraction)

⁸American National Renewable Energy Laboratory – Protocolo de remoção de extrativos; ⁹*Sesamum indicum* L. – Pedaliaceae; ¹⁰*Cinnamomum verum* J.Presl – Lauraceae

Fonte: Autores

5. Considerações finais

O presente trabalho objetivou levantar e discutir a utilização de solventes alternativos, conhecidos como solventes eutéticos profundos (DES), em concordância com os preceitos da “química verde”, na extração de compostos fenólicos de matérias-primas oleaginosas, seus produtos e coprodutos. Os resultados disponíveis na literatura indicaram sua utilização ser extremamente promissora, não apenas com relação à eficiência de extração, mas também na extensão da estabilidade dos compostos extraídos. No entanto, muito ainda precisa ser avaliado para melhorar a compreensão do efeito da composição dos DES sobre a extração e a estabilidade dos diferentes compostos fenólicos, assim como na destinação e aplicação econômica dos extratos obtidos.

Referências

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 70–71.
- Acosta-Estrada, B. A., Gutiérrez-Uribe, J. A., & Serna-Saldívar, S. O. (2014). Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*, 152, 46–55.
- Agostini-Costa, T. da S. (2018). Bioactive compounds and health benefits of some palm species traditionally used in Africa and the Americas – A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 224, 202–229.
- Ahmad, I., Pertiwi, A. S., Kembaren, Y. H., Rahman, A., & Mun'im, A. (2018). Application of Natural Deep Eutectic Solvent-Based Ultrasonic Assisted Extraction of Total Polyphenolic and Caffeine Content from Coffe Beans (*Coffea Beans L.*) For Instant Food Products. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 138–143.
- Alañón, M. E., Ivanović, M., Gómez-Caravaca, A. M., Arráez-Román, D., & Segura-Carretero, A. (2020). Choline chloride derivative-based deep eutectic liquids as novel green alternative solvents for extraction of phenolic compounds from olive leaf. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 1685–1701.

Alu'datt, M. H., Rababah, T., Alhamad, M. N., Al-Mahasneh, M. A., Almajwal, A., Gammoh, S., ... Alli, I. (2017). A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. *Food Chemistry*, 218, 99–106.

Amakura, Y. (2013). Isolation of phenolic constituents and characterization of antioxidant markers from sunflower (*Helianthus annuus*) seed extract. *Phytochemistry Letters*, 4.

Arrutia, F., Binner, E., Williams, P., & Waldron, K. W. (2020). Oilseeds beyond oil: Press cakes and meals supplying global protein requirements. *Trends in Food Science & Technology*, 100, 88–102.

Bajaj, Y. P. S. (Org.). (1990). *Legumes and Oilseed Crops I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Bajkacz, S., & Adamek, J. (2017). Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products. *Talanta*, 168, 329–335.

Balandrán-Quintana, R. R., Mendoza-Wilson, A. M., Ramos-Clamont Montfort, G., & Huerta-Ocampo, J. Á. (2019). Plant-Based Proteins. In *Proteins: Sustainable Source, Processing and Applications* (p. 97–130). Elsevier.

Balaraman, H. B., Sivasubramaniyam, A., & Rathnasamy, S. K. (2020). High selective purification of Quercetin from Peanut hull using protic deep eutectic mixture based liquid–liquid microextraction. *Microchemical Journal*, 152, 104444.

Barbieri, J. B., Goltz, C., Batistão Cavalheiro, F., Theodoro Toci, A., Igarashi-Mafra, L., & Mafra, M. R. (2020). Deep eutectic solvents applied in the extraction and stabilization of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) phenolic compounds. *Industrial Crops and Products*, 144, 112049.

Barros, A. A., Silva, J. M., Craveiro, R., Paiva, A., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2017). Green solvents for enhanced impregnation processes in biomedicine. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 82–87.

Barthet, V. J., & Daun, J. K. (2011). Seed Morphology, Composition, and Quality. In *Canola* (p. 119–162). Elsevier.

Bolca, S. (2014). Bioavailability of Soy-Derived Isoflavones and Human Breast Cancer. In *Polyphenols in Human Health and Disease* (p. 1241–1256). Elsevier.

Caldas, T. W., Mazza, K. E. L., Teles, A. S. C., Mattos, G. N., Brígida, A. I. S., Conte-Junior, C. A., ... Tonon, R. V. (2018). Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods. *Industrial Crops and Products*, *111*, 86–91.

Chang, A. S., Sreedharan, A., & Schneider, K. R. (2013). Peanut and peanut products: A food safety perspective. *Food Control*, *32*, 296–303.

Chang, S. H. (2014). An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, *62*, 174–181.

Chang, S. K., Alasalvar, C., Bolling, B. W., & Shahidi, F. (2016). Nuts and their co-products: The impact of processing (roasting) on phenolics, bioavailability, and health benefits – A comprehensive review. *Journal of Functional Foods*, *26*, 88–122.

Chanioti, S., & Tzia, C. (2018). Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *48*, 228–239.

Choi, Y. H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I. W. C. E., ... Verpoorte, R. (2011). Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *Plant Physiology*, *156*, 1701–1705.

Choi, Y. H., & Verpoorte, R. (2019). Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Current Opinion in Food Science*, *26*, 87–93.

Chudhary, Z., Khera, R. A., Hanif, M. A., Ayub, M. A., & Hamrouni, L. (2020). Walnut. In *Medicinal Plants of South Asia* (p. 671–684). Elsevier.

CONAB. (2020). *Acompanhamento de grãos da safra brasileira*. Recuperado de <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>

Craveiro, R., Aroso, I., Flammia, V., Carvalho, T., Viciosa, M. T., Dionísio, M., ... Paiva, A. (2016). Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 534–540.

Crisosto, C. H., Ferguson, L., & Nanos, G. (2011). Olive (*Olea europaea* L.). In *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits* (p. 63–87e). Elsevier.

Cull, S. G., Holbrey, J. D., Vargas-Mora, V., Seddon, K. R., & Lye, G. J. (2000). Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations. *Biotechnology and Bioengineering*, 69, 227–233.

Cvetanović, A. (2019). Extractions Without Organic Solvents: Advantages and Disadvantages. *Chemistry Africa*, 2, 343–349.

Cvjetko Bubalo, M., Vidović, S., Radojčić Redovniković, I., & Jokić, S. (2018). New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. *Food and Bioproducts Processing*, 109, 52–73.

Dai, Y., Rozema, E., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2016). Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents. *Journal of Chromatography A*, 1434, 50–56.

Dai, Y., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2014). Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from safflower (*Carthamus tinctorius*). *Food Chemistry*, 159, 116–121.

Dai, Y., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2015). Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. *Food Chemistry*, 187, 14–19.

Dunford, N. T., Martínez, E. F., & Salas, J. J. (2015). *Sunflower: Chemistry, production, processing, and utilization* (1^o ed). AOCS Press/Academic Press.

El Kantar, S., Rajha, H. N., Boussetta, N., Vorobiev, E., Maroun, R. G., & Louka, N. (2019). Green extraction of polyphenols from grapefruit peels using high voltage electrical discharges, deep eutectic solvents and aqueous glycerol. *Food Chemistry*, 295, 165–171.

Esfahlan, A. J., Jamei, R., & Esfahlan, R. J. (2010). The importance of almond (*Prunus amygdalus* L.) and its by-products. *Food Chemistry*, 120, 349–360.

FAO. (2018). FAOSTAT. Recuperado 5 de junho de 2020, de Food and Agriculture Organization os the United Nations website: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

Fernández, M. de los Á., Boiteux, J., Espino, M., Gomez, F. J. V., & Silva, M. F. (2018). Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Analytica Chimica Acta*, 1038, 1–10.

Fernández, M. de los Á., Espino, M., Gomez, F. J. V., & Silva, M. F. (2018). Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products. *Food Chemistry*, 239, 671–678.

Fernández-Prior, M. Á., Charfi, A., Bermúdez-Oria, A., Rodríguez-Juan, E., Fernández-Bolaños, J., & Rodríguez-Gutiérrez, G. (2020). Deep eutectic solvents improve the biorefinery of alperujo by extraction of bioactive molecules in combination with industrial thermal treatments. *Food and Bioproducts Processing*, 121, 131–142.

Fu, N., Lv, R., Guo, Z., Guo, Y., You, X., Tang, B., ... Row, K. H. (2017). Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents. *Journal of Chromatography A*, 1492, 1–11.

- Gan, R.-Y., Lui, W.-Y., Wu, K., Chan, C.-L., Dai, S.-H., Sui, Z.-Q., & Corke, H. (2017). Bioactive compounds and bioactivities of germinated edible seeds and sprouts: An updated review. *Trends in Food Science & Technology*, *59*, 1–14.
- Gao, C., Cai, C., Liu, J., Wang, Y., Chen, Y., Wang, L., & Tan, Z. (2020). Extraction and preliminary purification of polysaccharides from *Camellia oleifera* Abel. Seed cake using a thermoseparating aqueous two-phase system based on EOPO copolymer and deep eutectic solvents. *Food Chemistry*, *313*, 126164.
- García, A., Rodríguez-Juan, E., Rodríguez-Gutiérrez, G., Rios, J. J., & Fernández-Bolaños, J. (2016). Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs). *Food Chemistry*, *197*, 554–561.
- Garcia-Garcia, G., Stone, J., & Rahimifard, S. (2019). Opportunities for waste valorisation in the food industry – A case study with four UK food manufacturers. *Journal of Cleaner Production*, *211*, 1339–1356.
- Gentil, R. M., Serra, J. C. V., & Castro, R. B. de. (2012). Resíduos sólidos orgânicos provenientes da extração de oleaginosas para biodiesel e seus potenciais de uso. *Geoambiente On-line*, 01-16 pág.
- Ghatak, S. K., & Sen, K. (2013). Peanut proteins: Applications, ailments and possible remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*, 369–374.
- Gupta, A., Behl, T., & Panichayupakaranan, P. (2019). A review of phytochemistry and pharmacology profile of *Juglans regia*. *Obesity Medicine*, *16*, 100142.
- Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2014). Utilization of palm solid residue as a source of renewable and sustainable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *40*, 621–632.
- Itoh, T., & Koo, Y.-M. (Eds.). (2019). *Application of Ionic Liquids in Biotechnology*. Cham: Springer International Publishing.

Jeliński, T., Przybyłek, M., & Cysewski, P. (2019). Natural Deep Eutectic Solvents as Agents for Improving Solubility, Stability and Delivery of Curcumin. *Pharmaceutical Research*, 36, 116.

Kaltsa, O., Grigorakis, S., Lakka, A., Bozinou, E., Lalas, S., & Makris, D. P. (2020). Green Valorization of Olive Leaves to Produce Polyphenol-Enriched Extracts Using an Environmentally Benign Deep Eutectic Solvent. *AgriEngineering*, 2, 226–239.

Karaman, S., Karasu, S., Tornuk, F., Toker, O. S., Geçgel, Ü., Sagdic, O., ... Gül, O. (2015). Recovery Potential of Cold Press Byproducts Obtained from the Edible Oil Industry: Physicochemical, Bioactive, and Antimicrobial Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 2305–2313.

Karefyllakis, D., Altunkaya, S., Berton-Carabin, C. C., van der Goot, A. J., & Nikiforidis, C. V. (2017). Physical bonding between sunflower proteins and phenols: Impact on interfacial properties. *Food Hydrocolloids*, 73, 326–334.

Khezeli, T., Daneshfar, A., & Sahraei, R. (2016). A green ultrasonic-assisted liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of ferulic, caffeic and cinnamic acid from olive, almond, sesame and cinnamon oil. *Talanta*, 150, 577–585.

Khair, R., & Pan, Z. (2019). Walnuts. In *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products* (p. 391–411). Elsevier.

Kurki, A., Bachmann, J., & Hill, H. (2008). *Oilseed Processing for Small-Scale Producers*. 12.

Laguna, O., Barakat, A., Alhamada, H., Durand, E., Baréa, B., Fine, F., ... Lecomte, J. (2018). Production of proteins and phenolic compounds enriched fractions from rapeseed and sunflower meals by dry fractionation processes. *Industrial Crops and Products*, 118, 160–172.

Lomascolo, A., Uzan-Boukhris, E., Sigoillot, J.-C., & Fine, F. (2012). Rapeseed and sunflower meal: A review on biotechnology status and challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 95, 1105–1114.

Mba, O. I., Dumont, M.-J., & Ngadi, M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Bioscience*, 10, 26–41.

Mokrani, A., & Madani, K. (2016). Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Separation and Purification Technology*, 162, 68–76.

Mühlbauer, W., & Müller, J. (2020). Peanut (*Arachis hypogaea* L.). In *Drying Atlas* (p. 151–156). Elsevier.

Neo, Y.-P., Ariffin, A., Tan, C.-P., & Tan, Y.-A. (2010). Phenolic acid analysis and antioxidant activity assessment of oil palm (*E. guineensis*) fruit extracts. *Food Chemistry*, 122, 353–359.

Nollet, L. M. L., & Gutierrez-Urbe, J. A. (Orgs.). (2018). *Phenolic Compounds in Food: Characterization and Analysis* (1^o ed). Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.: CRC Press.

Ornelas, L. H. (2007). *Técnica Dietética: Seleção e preparo do alimentos* (8^o ed rev. e ampl., Vol. 1). São Paulo - SP: Atheneu.

Orts, A., Revilla, E., Rodriguez-Morgado, B., Castaño, A., Tejada, M., Parrado, J., & García-Quintanilla, A. (2019). Protease technology for obtaining a soy pulp extract enriched in bioactive compounds: Isoflavones and peptides. *Heliyon*, 5, e01958.

Panić, M., Gunjević, V., Cravotto, G., & Radojčić Redovniković, I. (2019). Enabling technologies for the extraction of grape-pomace anthocyanins using natural deep eutectic solvents in up-to-half-litre batches extraction of grape-pomace anthocyanins using NADES. *Food Chemistry*, 300, 125185.

- Paradiso, V. M., Clemente, A., Summo, C., Pasqualone, A., & Caponio, F. (2016). Towards green analysis of virgin olive oil phenolic compounds: Extraction by a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric detection. *Food Chemistry*, *212*, 43–47.
- Paradiso, V. M., Squeo, G., Pasqualone, A., Caponio, F., & Summo, C. (2019). An easy and green tool for olive oils labelling according to the contents of hydroxytyrosol and tyrosol derivatives: Extraction with a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric analysis. *Food Chemistry*, *291*, 1–6.
- Pickardt, C., Weisz, G. M., Eisner, P., Kammerer, D. R., Neidhart, S., & Carle, R. (2011). Processing of low polyphenol protein isolates from residues of sunflower seed oil production. *Procedia Food Science*, *1*, 1417–1424.
- Prado, A. C. P., & Block, J. M. (2012). Palm and Palm Kernel Oil Production and Processing in Brazil. In *Palm Oil* (p. 251–274). Elsevier.
- Pratap, A., Gupta, S. K., Kumar, J., Mehendi, S., & Pandey, V. R. (2016). Soybean. In *Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production*.
- Radošević, K., Ćurko, N., Gaurina Srček, V., Cvjetko Bubalo, M., Tomašević, M., Kovačević Ganić, K., & Radojčić Redovniković, I. (2016). Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity. *LWT*, *73*, 45–51.
- Renard, C. M. G. C. (2018). Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives. *LWT*, *93*, 390–395.
- Rocchetti, G., Blasi, F., Montesano, D., Ghisoni, S., Marcotullio, M. C., Sabatini, S., ... Lucini, L. (2019). Impact of conventional/non-conventional extraction methods on the untargeted phenolic profile of *Moringa oleifera* leaves. *Food Research International*, *115*, 319–327.
- Rodrigues, F., Pimentel, F. B., & Oliveira, M. B. P. P. (2015). Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. *Industrial Crops and Products*, *70*, 116–124.

- Ruesgas-Ramón, M., Figueroa-Espinoza, M. C., & Durand, E. (2017). Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *65*, 3591–3601.
- Schanes, K., Dobernick, K., & Gözet, B. (2018). Food waste matters—A systematic review of household food waste practices and their policy implications. *Journal of Cleaner Production*, *182*, 978–991.
- Servili, M., Selvaggini, R., Esposito, S., Taticchi, A., Montedoro, G., & Morozzi, G. (2004). Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: Agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. *Journal of Chromatography A*, *1054*, 113–127.
- Shabani, E., Zappi, D., Berisha, L., Dini, D., Antonelli, M. L., & Sadun, C. (2020). Deep eutectic solvents (DES) as green extraction media for antioxidants electrochemical quantification in extra-virgin olive oils. *Talanta*, *215*, 120880.
- Shang, X., Dou, Y., Zhang, Y., Tan, J.-N., Liu, X., & Zhang, Z. (2019). Tailor-made natural deep eutectic solvents for green extraction of isoflavones from chickpea (*Cicer arietinum* L.) sprouts. *Industrial Crops and Products*, *140*, 111724.
- Silva, J. M. M., Reis, R. L., Paiva, A., & Duarte, A. R. C. (2018). *Design of functional therapeutic deep eutectic solvents based on choline chloride and ascorbic acid*. 29.
- Singh, B., Singh, J. P., Kaur, A., & Singh, N. (2017). Phenolic composition and antioxidant potential of grain legume seeds: A review. *Food Research International*, *101*, 1–16.
- Siracusa, L., & Ruberto, G. (2019). Not Only What Is Food Is Good—Polyphenols From Edible and Nonedible Vegetable Waste. In *Polyphenols in Plants* (p. 3–21). Elsevier.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, *114*, 11060–11082.

Socas-Rodríguez, B., Santana-Mayor, Á., Herrera-Herrera, A. V., & Rodríguez-Delgado, M. Á. (2020). Deep eutectic solvents. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (p. 123–177). Elsevier.

Stott, P. (1998). Transdermal delivery from eutectic systems: Enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *Journal of Controlled Release*, 50, 297–308.

Suchoszek-Lukaniuk, K., Jaromin, A., Korycińska, M., & Kozubek, A. (2011). Health Benefits of Peanut (*Arachis hypogaea* L.) Seeds and Peanut Oil Consumption. In *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention* (p. 873–880). Elsevier.

Tan, Y. T., Ngoh, G. C., & Chua, A. S. M. (2018). Evaluation of fractionation and delignification efficiencies of deep eutectic solvents on oil palm empty fruit bunch. *Industrial Crops and Products*, 123, 271–277.

Thrane, M., Paulsen, P. V., Orcutt, M. W., & Krieger, T. M. (2017). Soy Protein: Impacts, Production, and Applications. *Sustainable Protein Sources*, 23–45.

USDA. (2020a). World Agricultural Production | USDA Foreign Agricultural Service. Recuperado 2 de fevereiro de 2019, de <https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production>

USDA. (2020b, junho). Tree Nuts Production | USDA Foreign Agricultural Service. Recuperado 1º de junho de 2020, de <https://downloads.usda.library.cornell.edu/usda-esmis/files/tm70mv16z/jm2155639/sq87c996m/TreeNuts.pdf>

Vanda, H., Dai, Y., Wilson, E. G., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2018). Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. *Comptes Rendus Chimie*, 21, 628–638.

Vieira, V., Prieto, M. A., Barros, L., Coutinho, J. A. P., Ferreira, I. C. F. R., & Ferreira, O. (2018). Enhanced extraction of phenolic compounds using choline chloride based deep eutectic solvents from *Juglans regia* L. *Industrial Crops and Products*, 115, 261–271.

Vilková, M., Płotka-Wasyłka, J., & Andruch, V. (2020). The role of water in deep eutectic solvent-base extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112747.

Wanasundara, J. P. D., Tan, S., Alashi, A. M., Pudel, F., & Blanchard, C. (2017). Proteins From Canola/Rapeseed. In *Sustainable Protein Sources* (p. 285–304). Elsevier.

Weisz, G. M., Carle, R., & Kammerer, D. R. (2013). Sustainable sunflower processing—II. Recovery of phenolic compounds as a by-product of sunflower protein extraction. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 17, 169–179.

Wildermuth, S. R., Young, E. E., & Were, L. M. (2016). Chlorogenic Acid Oxidation and Its Reaction with Sunflower Proteins to Form Green-Colored Complexes: Chlorogenic acid oxidation.... *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 829–843.

Wongsirichot, P., Gonzalez-Miquel, M., & Winterburn, J. (2019). Holistic valorization of rapeseed meal utilizing green solvents extraction and biopolymer production with *Pseudomonas putida*. *Journal of Cleaner Production*, 230, 420–429.

Yada, S., Lapsley, K., & Huang, G. (2011). A review of composition studies of cultivated almonds: Macronutrients and micronutrients. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 469–480.

Zhou, J., Ma, Y., Jia, Y., Pang, M., Cheng, G., & Cai, S. (2019). Phenolic profiles, antioxidant activities and cytoprotective effects of different phenolic fractions from oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) fruits treated by ultra-high pressure. *Food Chemistry*, 288, 68–77.

Zoumpoulakis, P., Sinanoglou, V., Siapi, E., Heropoulos, G., & Proestos, C. (2017). Evaluating Modern Techniques for the Extraction and Characterisation of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Seeds Phenolics. *Antioxidants*, 6, 46.

Zurob, E., Cabezas, R., Villarroel, E., Rosas, N., Merlet, G., Quijada-Maldonado, E., ... Plaza, A. (2020). Design of natural deep eutectic solvents for the ultrasound-assisted extraction of hydroxytyrosol from olive leaves supported by COSMO-RS. *Separation and Purification Technology*, 248, 117054.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Fernanda de Sousa Bezerra – 50%

Danielly C. Ferraz da Costa – 20%

Maria Gabriela Bello Koblitz – 30%