



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

PALOMA PAIVA SANTIAGO

**APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE COMO FONTE DE BIOATIVOS
UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO INTEGRADO A ULTRASSOM**

FORTALEZA

2023

PALOMA PAIVA SANTIAGO

APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE COMO FONTE DE BIOATIVOS
UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO INTEGRADO A ULTRASSOM

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

Orientador: Prof. Dr. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S226a Santiago, Paloma Paiva.

Aproveitamento do bagaço de malte como fonte de bioativos utilizando solvente eutético profundo integrado a ultrassom / Paloma Paiva Santiago. – 2023.

78 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.

Coorientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

1. Bagaço de malte. 2. Solvente eutético profundo. 3. Extração por ultrassom. 4. Biorrefinaria. I. Título.

CDD 660

PALOMA PAIVA SANTIAGO

APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE COMO FONTE DE BIOATIVOS
UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO INTEGRADO A ULTRASSOM

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

Aprovada em: 22/06/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Dr. Edy Sousa de Brito
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Liduina Paiva e Jorge
Santiago.

AGRADECIMENTOS

Ao adorável Senhor Jesus Cristo e a sua mãe Maria Santíssima, que nesse período de dedicação a vida acadêmica me fizeram compreender que o próprio estudo é um ofício divino.

À Instituição FUNCAP pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio durante o primeiro ano de dedicação exclusiva.

Expresso minha mais profunda gratidão à Prof. Dr. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pela sua orientação motivadora, pelos conselhos e acolhimento. Ela tornou mais fácil esses dois anos de mestrado com sua condução objetiva e organizada.

Ao Prof. Dr. Fabiano André Fernandes, que teve tanta paciência em me ensinar cada etapa da metodologia utilizada. Espero um dia ter um pouquinho da sagacidade dele para sempre contribuir com a ciência.

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. Marcos Rogério Mafra e Dr. Edy Sousa de Brito pelo tempo dedicado e pelas valorosas contribuições.

À minha coordenadora, Joseline de Sá Aragão, pela parceria e confiança. Sem a ajuda dela não teria sido possível viver o desafio de conciliar trabalho e pesquisa.

Sou grata pelo bom ambiente de trabalho no GPTA, e gostaria de dedicar um agradecimento especial às pessoas que me ajudaram de tantas formas para o avanço dessa pesquisa: Raíssa Sales, Lucas Medeiros, Alanderson Alves, Hugo Medeiros e Lais Oton.

Por último, agradeço à minha família, especialmente ao meu querido esposo por ser a pessoa que mais me motiva a continuar meus estudos e a seguir uma carreira acadêmica. Sem o apoio dele eu não teria acreditado no meu próprio potencial. E aos meus pais, Liduina e Jorge, por terem me dado a base necessária para que eu pudesse me dedicar aos estudos.

“O gênio é fruto de longa paciência, mas de uma paciência organizada, inteligente. Ele não precisa de aptidões extraordinárias para realizar uma obra, basta-lhe estar acima da média, e o resto lhe será dado pela energia e sua justa aplicação”

- A.D. Sertillanges

RESUMO

O bagaço de malte (BM) é um resíduo gerado em larga escala nas cervejarias, e, apenas no Brasil, uma média de 280 milhões de toneladas desse resíduo são gerados anualmente. O BM possui alto valor nutricional, e a presença de bioativos denota que esse resíduo pode ser reaproveitado para geração de co-produtos com aplicação industrial. Os Solventes Eutéticos Profundos (DES), são solventes com vantagens ambientais quando comparado a solventes orgânicos, devido sua baixa toxicidade e alta reciclabilidade. Quatro DES foram testados em uma extração assistida por ultrassom na recuperação de compostos fenólicos totais (CFT) do BM. Primeiramente, uma triagem preliminar com os DES e suas misturas com 25% de água (v/v) foi realizada em um ultrassom de ponteira a fim de determinar qual DES é mais efetivo na extração de CFT. Em seguida, uma extração seriada foi testada usando os DES mais eficazes na primeira extração, a fim de otimizar a extração de fenólicos. A primeira série de extração foi realizada com hexano e etanol com o objetivo de retirar óleos e açúcares da amostra e favorecer a extração dos compostos alvos. A segunda série de extração foi realizada com os DES cloreto de colina e ácido láctico (CCAL) e cloreto de colina e ácido oxálico (CCAO). O maior rendimento de CFT foi obtido com os sistemas Etanol → CCAO e Hexano → CCAO (0,513 mg EAG L⁻¹ e 0,516 mg EAG L⁻¹ respectivamente) a 30 °C. A extração seriada em um banho de ultrassom foi eficaz para remoção de óleos e açúcares da amostra de BM, e favoreceu a efetividade do DES na obtenção de fenólicos totais.

Palavras-chave: bagaço de malte; solvente eutético profundo; extração por ultrassom; biorrefinaria.

ABSTRACT

Brewer's Spent Grain (BSG) is a waste generated on a large scale in breweries, and just in Brazil, an average of 280 million tons of this waste are generated annually. BSG has a high nutritional value, and the presence of bioactives denotes that this residue can be reused to generate co-products with industrial applications. The Deep Eutectic Solvents (DES) are solvents with environmental advantages when compared to organic solvents, due to their low toxicity and high recyclability. Four DES were tested in an ultrasound-assisted extraction to recover total phenolic compounds (TPC) from BSG. First, a preliminary screening with DES and their mixtures with 25% water (v/v) was performed in a probe ultrasound to determine which DES is most effective in extracting TPC. Then, a serial extraction was tested using the most effective DES in the first extraction to optimize phenolic extraction. The first extraction series was performed with hexane and ethanol to remove oils and sugars from the sample and favor the extraction of target compounds. The second series of extractions were performed with the DES choline chloride and lactic acid (ChCl:LA) and choline chloride and oxalic acid (ChCl:OA). The highest TPC yield was obtained with the Ethanol → ChCl:OA and Hexane → ChCl:OA systems (0.513 mg GAE L⁻¹ and 0.516 mg GAE L⁻¹ respectively) at 30 °C. Serial extraction in an ultrasound bath effectively removed oils and sugars from the BSG sample and favored the effectiveness of DES in obtaining total phenolics.

Keywords: Brewer's spent grain; eutectic solvent; ultrasound extraction; biorefinery

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Caminhos para obtenção de produtos de valor agregado a partir da biomassa lignocelulósica.....	21
Figura 2 - Seção transversal de um grão de cevada.....	22
Figura 3 – Processo de produção da cerveja.....	23
Figura 4 – Exemplos de ácidos hidroxicinâmicos.....	27
Figura 5 – Exemplos de ácidos hidroxibenzóicos.....	27
Figura 6 – Ponto eutético do DES de cloreto de colina e ureia (1:2) em função de sua composição	28
Figura 7 – Representação esquemática de uma mistura eutética ideal simples (linha vermelha) e uma mistura eutética profunda (linha azul).....	29
Figura 8 – Amostragem representativa de constituintes comuns de NADES	31
Figura 9 - Métodos de produção dos Solventes Eutéticos Profundos: a) método de agitação e aquecimento e b) métodos de evaporação à vácuo.	39
Figura 10 – Passo a passo para realização da extração seriada.....	43
Figura 11 – MEV do bagaço de malte em 1.300x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 0,250 mm.....	44
Figura 12 – MEV do bagaço de malte em 7.500x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 0,250 mm.....	45
Figura 13 – MEV do bagaço de malte em 15.000x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 250 mm.....	45
Figura 14 – Relação densidade x temperatura dos quatros DES sintetizados.....	46
Figura 15 – Relação viscosidade dinâmica x temperatura dos quatros DES sintetizados	48

Figura 16 – Tensão superficial (mN/m) dos DES em função da temperatura.....	51
Figura 17 – FTIR dos quatros DES e seus constituintes: a) DES CCAL; b) DES CCAO; c) DES CCAC; d) DES CCGL.	53
Figura 18 – Identificação das absorbâncias do FTIR dos DES: a) DES CCAL; b) DES CCAO; c) DES CCAC; d) DES CCGL.....	54
Figura 19 – Conteúdo de fenólico total dos extratos de bagaço malte obtidos a partir dos DES e suas misturas com água.	55
Figura 20 – Precipitado formado durante as etapas de preparação da amostra pelo método de Folin-Ciocalteu.....	57
Figura 21 – CFT do bagaço malte após extração seriada: Etanol → CCAL e Hexano → CCAL a 30 °C, 40 °C e 50 °C	59
Figura 22 – CFT do bagaço malte após extração seriada: Etanol → CCAO e Hexano → CCAO a 30 °C, 40 °C e 50 °C	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do bagaço de malte.....	24
Tabela 2 – Classificação dos DES.....	30
Tabela 3 – Classificação dos NADES.....	32
Tabela 4 – Parâmetros de extração otimizados em diferentes estudos	35
Tabela 5 - Lista de reagentes usados na produção dos DES.....	37
Tabela 6 - Lista de reagentes usados nas análises dos extratos.	37
Tabela 7 - Solventes Eutéticos Profundos Naturais formados.....	38
Tabela 8 – Peso (g) de HBA e HBD na formação de cada DES.....	38
Tabela 9 - Densidades experimentais dos solventes eutéticos profundos (DES) na faixa de temperatura $T = (20 \text{ a } 70) \text{ }^{\circ}\text{C}^{\text{a}}$	47
Tabela 10 - Parâmetros do modelo de densidade juntamente com os desvios da raiz quadrada média.	47
Tabela 11 - Viscosidades experimentais dos solventes eutéticos profundos (DES) na faixa de temperatura $T = (20 \text{ a } 70) \text{ }^{\circ}\text{C}^{\text{a}}$	49
Tabela 12 - Parâmetros de ajuste para a equação de Arrhenius para resultados de viscosidade dinâmica determinados dentro da faixa de temperatura $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$ e $P = 0,1 \text{ MPa}$	50
Tabela 13 – Teor de água nos DES (%) e tensão superficial em mN/m^{a}	51
Tabela 14 – Comparação dos resultados de tensão superficial obtido com os dados disponíveis obtidos por Chen e colaboradores (2019) ^a	52
Tabela 15 - Resultados de fenólicos totais obtidos em cada sistema de extração (média e desvio padrão).....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DES	Solvente Eutético Profundo
NADES	Solvente Eutético Profundo Natural
LI	Líquido Iônico
BM	Bagaço de Malte
HCA	Ácidos hidroxicinâmicos
HCB	Ácidos hidroxibenzoicos
FA	Ácido ferúlico
CA	Ácido cafeíco
p-CA	Ácido p-cumárico
PIB	Produto Interno Bruto
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
AFEX	Expansão de fibra de amônia
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
AIE	Agência Internacional de Energia
ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
HBA	Aceptor de Ligações de Hidrogênio
HBD	Doador de Ligações de Hidrogênio
CCAL	Cloreto de Colina e Ácido Lático (DES)
CCAO	Cloreto de Colina e Ácido Oxálico (DES)
CCAC	Cloreto de Colina e Ácido Cítrico (DES)
CCGL	Cloreto de Colina e Glicerol (DES)
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
FRAP	Método de redução de ferro
PF	Ponto de Fusão
EAU	Extração Assistida por Ultrassom
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
CFT	Conteúdo Fenólico Total
UV-Vis	Ultravioleta-visível

ρ	Densidade
η	Viscosidade
γ	Tensão superficial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Valorização de resíduos lignocelulósicos.....	19
2.1.1 Bioeconomia e a biorrefinaria lignocelulósica	19
2.1.2 O bagaço de malte: características gerais e propostas de valorização.....	22
2.1.3 Compostos bioativos: definições e aplicações	26
2.2 Solventes Eutéticos Profundos	27
2.2.1 Solventes Eutéticos Profundos (DES): história e definições	27
2.2.2 Os Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES).....	31
2.2.3 Produção dos DES e características físico-químicas	32
2.2.4 Aplicação de Solventes Eutéticos Profundos para extração de bioativos	33
3 METODOLOGIA	36
3.1 Aquisição e preparo da amostra	36
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.3 Reagentes usados	36
3.4 Produção dos Solventes Eutéticos Profundos	37
3.5 Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos	40
3.5.1 Medições de viscosidade e densidade.....	40
3.5.2 Determinação do teor de água e da tensão superficial	40
3.5.3 Caracterização química por FTIR.....	41
3.6 Extração dos compostos fenólicos.....	41
3.6.1 Extração assistida por ultrassom (ponteira)	41
3.6.2 Extração assistida por ultrassom (banho ultrassônico)	42
3.7 Determinação de compostos fenólicos totais.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.2 Caracterização dos DES.....	46
4.2.1 Densidade	46
4.2.2 Viscosidade	48
4.2.3 Teor de água no DES e Tensão Superficial	50
4.2.4 FTIR	52
4.3 Extração e análise de fenólicos totais.....	55

4.3.1 Seleção dos DES	55
4.3.2 Determinação das melhores condições de extração.....	57
5 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

O mercado cervejeiro no Brasil cresce a cada ano, aumentando o interesse pela produção nacional de lúpulo e de cevada. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), órgão responsável pela regulamentação de bebidas em âmbito nacional, o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, ficando atrás apenas da China e dos EUA (BRASIL, 2021).

Com o crescimento das cervejarias, cresce também a quantidade de resíduos provenientes da produção de cerveja, como é o caso do bagaço de malte (BM). Estima-se que a cada 100 L de cerveja produzida, são gerados 20 kg de BM (SARAIVA *et al.*, 2019). Apenas no Brasil são produzidos em média 14 bilhões de litros de cerveja por ano (BRASIL, 2022), o que equivale a aproximadamente 280 milhões de toneladas de bagaço de malte.

A destinação ambientalmente correta para o BM é a disposição em aterro sanitário ou a compostagem, gerando em sua decomposição outros subprodutos como gás metano e chorume. O resíduo pode ainda ser usado como complementação alimentar do gado. O BM é um material rico em compostos bioativos, e por isso, viabilizar a reinserção desse resíduo como matéria-prima em outros processos industriais pode ser uma alternativa interessante para reduzir o impacto ambiental ocasionado com seu descarte.

Um estudo realizado em 2020 relatou a presença de 57 flavonoides, 26 ácidos fenólicos e 21 compostos bioativos de diferentes tipos de bagaço de malte, mostrando o potencial desse resíduo para a indústria alimentícia e farmacológica (MAIA, 2020). Os bioativos mais abundantes no BM são os ácidos hidroxicinâmicos (HCA) (IKRAM *et al.* 2017). Esses HCAs presentes no BM possuem ação antioxidante, o que pode viabilizar sua aplicação na farmacologia e na indústria de alimentos. O ácido ferúlico (FA), o ácido caféico (CA) e o ácido p-cumárico (p-CA) são os tipos de HCAs mais relatados em processos de extração de compostos fenólicos do BM e são conhecidos por sua ação antioxidante, anti-inflamatória e anti-carcinogênica (ARNOSO *et al.* 2018).

Diferentes métodos já foram empregados para a extração de diferentes compostos do BM, como autohidrólise hidrotérmica, para extração de oligossacarídeos (CARVALHEIRO *et al.* 2005), hidrólise ácida diluída, para extração de açúcares hemicelulósicos (MUSSATTO E ROBERTO 2005), hidrólise enzimática,

para extração de hemicelulose e lignina (Mussatto et al. 2008), extração assistida por ultrassom, para obtenção de extratos ricos em arabinosilano (REIS et al. 2015), e, extração com DES assistida por microondas, para extração de ácidos fenólicos (LINARES et al. 2020).

Além da utilização de solventes verdes em processos de extração, há hoje uma latente preocupação com o ciclo de vida de produtos e subprodutos. Como exemplo, a biorrefinaria lignocelulósica apresenta o potencial de aproveitamento de resíduos lignocelulósicos como matéria-prima para a geração de produtos de interesse econômico, tais como biocombustíveis, produtos químicos e bioativos. Nessa vertente, o uso de um DES aplicado à extração de um composto fenólico de um subproduto alimentar pode agregar sustentabilidade a processos industriais.

Os Solventes Eutéticos Profundos, do inglês Deep Eutectic Solvent (DES), é uma classe de solventes análoga aos Líquidos Iônicos (LI). Foram relatados pela primeira vez por Abbott e colaboradores (ABBOTT et al., 2003), que analisaram misturas eutéticas de ureia com uma variedade de sais de amônio quaternário. Esses solventes são formados por doadores de hidrogênio e receptores de hidrogênio caracterizados por fortes interações intermoleculares. O DES pode ser definido como uma mistura de compostos puros para os quais a temperatura do ponto eutético está abaixo de uma mistura líquida ideal (MARTINS, 2019).

Os DES são normalmente produzidos com compostos naturais e biodegradáveis, e a sua eficácia como um método alternativo para extração de bioativos vêm sendo estudada nos últimos anos. O DES é uma alternativa atrativa devido a sua baixa toxicidade ou atoxicidade, biodegradabilidade e reciclabilidade, características que estão diretamente relacionadas aos complexos formados por seus constituintes. Em uma recente revisão, Murador e colaboradores mostraram que a biodisponibilidade e os efeitos biológicos dos extratos são preservados em uma extração com DES e LI (MURADOR, 2019).

Consoante aos estudos já realizados, a presente pesquisa tem como objetivo avaliar o processo de extração de compostos fenólicos do bagaço de malte usando solventes eutéticos profundos à base de cloreto de colina, integrado a técnicas de ultrassom. Também foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar o bagaço de malte a partir de um microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);

- b) Produzir e caracterizar quatro DES à base de cloreto de colina, ácidos carboxílicos e poliálcool;
- c) Avaliar a influência de parâmetros operacionais como tempo e temperatura na extração dos bioativos do BM;
- d) Determinar qual DES é mais eficiente na extração de compostos fenólicos do BM;
- e) Comparar o potencial de extração dos DES frente a solventes convencionais, como o etanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Valorização de resíduos lignocelulósicos

2.1.1 Bioeconomia e a biorrefinaria lignocelulósica

O agronegócio é uma das principais forças de progresso do Brasil, pois é responsável por 26,6% do PIB (CEPEA, 2021), e contribui com a geração de emprego em diversas regiões do país. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos - USDA (2017), o Brasil é o país que mais ampliará a produção de alimentos no período de 2026/2027, com previsão de aumento de 41%. No entanto, alguns desafios precisam ser superados para que esse crescimento possa ser alcançado de modo sustentável. Um deles é o descarte de resíduos com alto valor agregado. A Organização das Nações Unidas (ONU) para a Alimentação e a Agricultura (FAO), estima que a produção mundial de resíduos agroindustriais atinja 1,3 bilhão de toneladas por ano, sendo que, 1/3 dos alimentos potencialmente destinados ao consumo humano são desperdiçados, seja como resíduos, oriundos do processamento, ou como perda na cadeia produtiva (FAO, 2013).

Os resíduos lignocelulósicos, tais como o bagaço de malte, bagaço de cana, sabugo de milho etc., são biorrecursos subutilizados e com alta disponibilidade e versatilidade. Eles são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, e são fontes abundantes de compostos bioativos (ADEWUYI, 2022). Para usar esses resíduos como matéria-prima para a produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos, é

necessário a utilização de métodos de pré-tratamento que possibilitem a desconstrução da celulose até monômeros de carboidratos, e que retirem compostos indesejados que possam interferir na obtenção de bioativos alvos.

As alternativas comumente utilizadas para o pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos são operações caras e com alta demanda energética. Existem métodos físicos, como moagem e refino; métodos químicos, como os que fazem uso de álcalis, ácido, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos; métodos físico-químico, como expansão de fibra de amônia (AFEX) e explosão de CO₂; e métodos biológico, como o microbiológico e o enzimático (XU et al., 2020; BATHIA et al., 2020).

A bioeconomia é um modelo de produção industrial baseado no uso de recursos biológicos (CONTERATTO, 2020). Esse processo vem ganhando destaque por ser uma proposta promissora, uma vez que propõe destinos ambientalmente corretos para resíduos industriais, e com isso também contribui para o aumento da vida útil de aterros sanitários. É uma alternativa sustentável, pois além de promover um impacto ambiental positivo, agrega valor no âmbito socioeconômico, pois a proposta não compete com a produção de alimentos ou alimentação animal (DIAZ, BLANDINO, 2022)

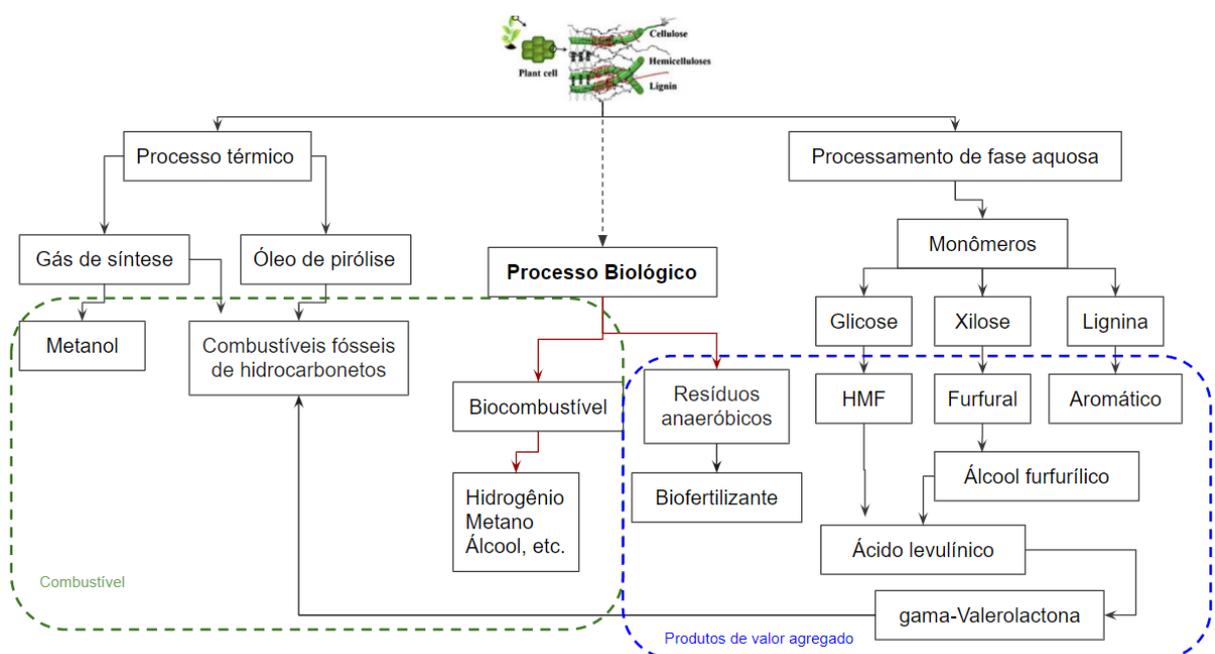
A Agência Internacional de Energia (AIE) define a biorrefinaria como o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos de base biológica comercializáveis e de bioenergia (IEA Bioenergy – Task 42, 2019). A biorrefinaria é um dos processos da bioeconomia que torna possível a utilização de biomassa como matéria-prima para diversos processos. Esse conceito está cunhado em três pilares: tratamento, decomposição e conversão da biomassa em produto de valor agregado (PACHÓN et al., 2020).

Nesse sentido, diversos estudos apontam para diferentes propostas de valorização da biomassa, como exemplo, De Almeida e colaboradores (2021) usaram o bagaço da cana-de-açúcar para produção de um carvão ativado que seria usado na adsorção do ácido málico. A capacidade de adsorção do carvão ativado do bagaço foi em torno de 47,03 Lmg⁻¹, o que confirma a aplicação do resíduo nessa rota alternativa. Santos e colaboradores (2020) produziram bioetanol por meio de hidrólise enzimática, fermentação alcoólica e destilação, a partir de resíduos de biomassa mista, composta por cascas de banana, laranja e maracujá. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade e eficiência do processo, confirmando o

potencial dos resíduos na geração de um combustível sustentável (SANTOS *et al.* 2020). Outros estudos relatam o uso de resíduos da biomassa para extração de compostos bioativos e biopolímeros (SOUZA *et al.* 2015; VICTOR *et al.* 2020; ANH; VAN HUNG; PHI, 2021; MOUSAVI KALAJAHI *et al.*, 2022), extração de proteínas (GRANDE, 2016; FERREIRA, 2019), produção de ácidos orgânicos (WISCHRAL *et al.*, 2018; AIZAZEH, 2020), biossurfactante (ANAL; PANESAR, 2022), para coprodução de hidrogênio e etanol (ALVAREZ-GUZMÁN *et al.*, 2020).

Em 2021, Freitas e colaboradores discutem que o estado atual da arte no reaproveitamento de resíduos aponta para soluções mais sustentáveis e mais abrangentes. O avanço da tecnologia proporcionou que em menos de 30 anos as pesquisas avançassem de aplicação de resíduos alimentares destinada a ração animal, para um cenário de produção de biodiesel, biomateriais e demais produtos de valor agregado (FREITAS *et al.*, 2021). A Figura 1 mostra uma representação esquemática das possibilidades de inserção da biomassa lignocelulósica na cadeia produtiva.

Figura 1 – Caminhos para obtenção de produtos de valor agregado a partir da biomassa lignocelulósica



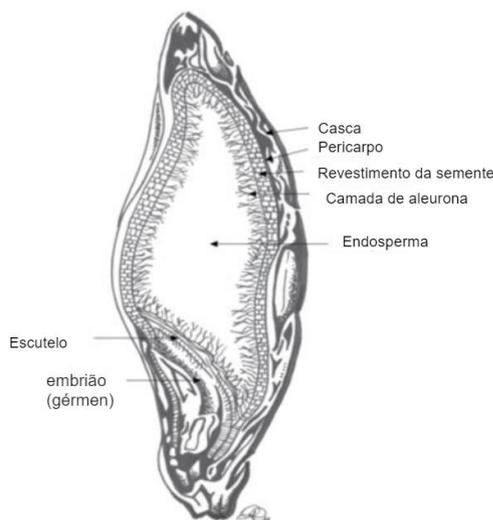
Fonte: Adaptado de Wang e Yin (2017)

A Organização das Nações Unidas (ONU), através dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), possui metas que objetivam reduzir as perdas de alimentos ao longo das cadeias de produção. Isso está diretamente relacionado com o processo de valorização de resíduos, uma vez que o seu uso para geração de novos produtos irá reduzir substancialmente o volume final destinado aos aterros sanitários. O ODS 12, sobre consumo e produção responsáveis, possui 11 metas das quais 3 estão diretamente relacionadas à redução de resíduos (ONU, 2015). Tudo isso denota a relevância do tema no âmbito global, sobretudo para as indústrias de diversos ramos, que são as principais responsáveis pela exploração dos recursos naturais e geração de resíduos.

2.1.2 O bagaço de malte: características gerais e propostas de valorização

O bagaço de malte (BM) é o principal subproduto da produção de cerveja, e é gerado em uma grande escala industrial. O BM é formado principalmente de restos de grãos de cevada, como o pericarpo, o revestimento da semente, a casca e a camada de aleurona do grão original – Figura 2. O resíduo é formado após a hidrólise enzimática e a filtração do mosto, um processo altamente seletivo que remove apenas os nutrientes necessários para a produção da cerveja, deixando ainda proteínas e bioativos insolúveis em água (LYNCH; STEFFEN; ARENDT, 2016).

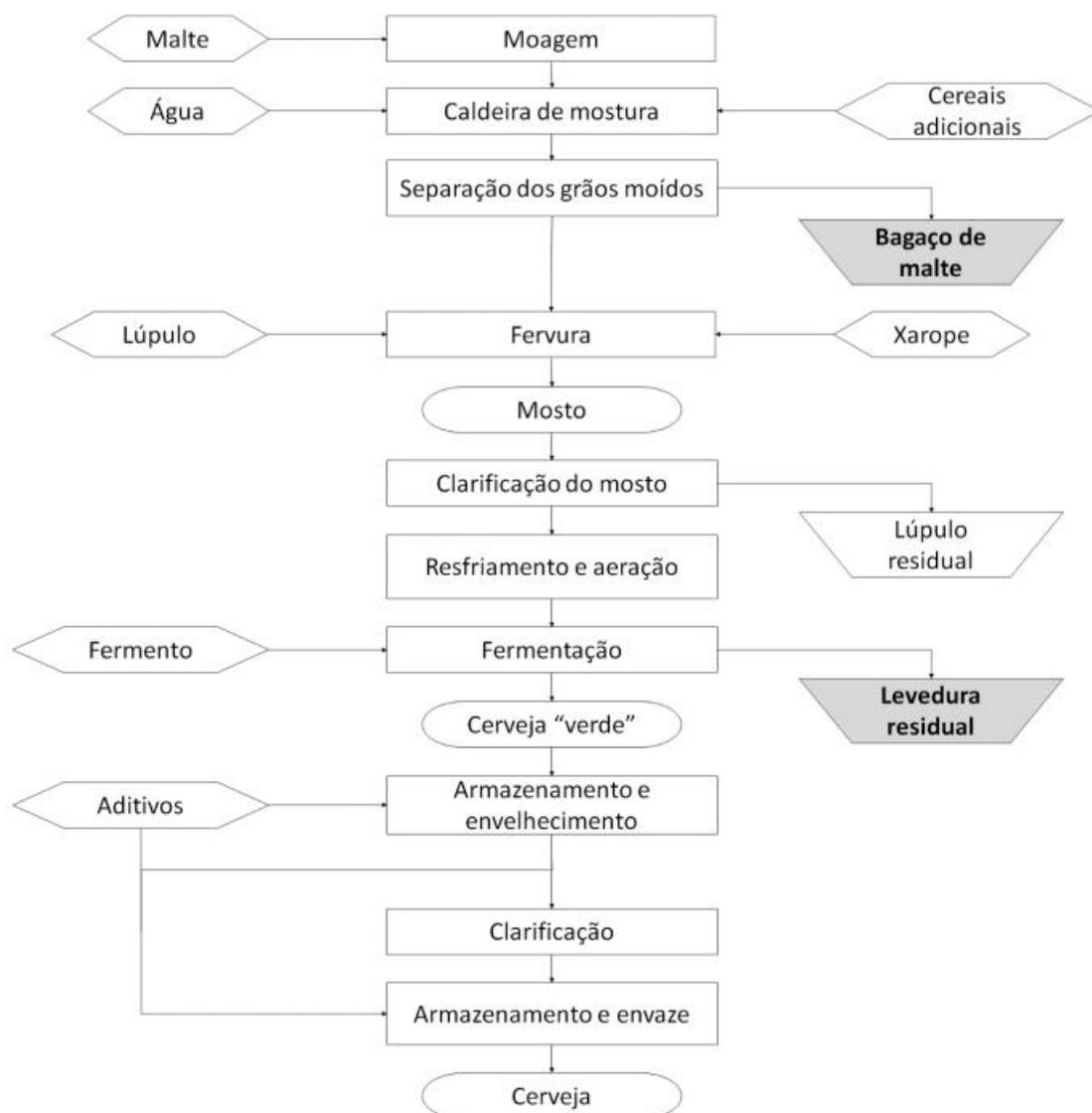
Figura 2 - Seção transversal de um grão de cevada



Fonte: Lynch; Steffen; Arendt (2016)

Esse resíduo é uma biomassa lignocelulósica de alto poder calorífico, e com quantidades satisfatórias de bioativos, o que mostra o potencial de aplicação do subproduto em processos de geração de energia ou como matéria-prima para obtenção de produtos de valor agregado (CORDEIRO, 2011; MAIA, 2020). Uma esquematização do processo de fabricação da cerveja com a identificação da etapa de geração do bagaço de malte é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Processo de produção da cerveja



Fonte: Pinto (2020)

A temperatura do mosto é essencial na determinação do tipo de cerveja e nas características físico-químicas do BM. Quanto maior a temperatura do mosto,

menos açúcares fermentáveis restarão na cerveja e, conseqüentemente, no BM; e quanto menor a temperatura, maior o potencial enzimático e menor a geração de açúcares quando misturados com água (HUGHES, 2014; MAFRA, 2018)

A depender do tipo de cerveja produzida, o BM será constituído de fontes não maltadas de açúcares fermentáveis, como trigo, arroz ou milho adicionados durante a maceração (BRASIL, 2019). As características físico-químicas do BM dependem de alguns fatores, como o tipo da cevada utilizada, o tempo de colheita, e as características do lúpulo. De um modo geral, o resíduo é composto por celulose, polissacarídeos não-celulósicos, lignina, proteínas e fibras. Além disso, possui elevado teor de água (80%), o que impossibilita ser guardado por longos períodos sem um processo apropriado de secagem, pois é suscetível à contaminação microbiana e requer a aplicação de diferentes técnicas de conservação (SKENDI; HARASYM; GALANAKIS, 2018).

A Tabela 1 apresenta a porcentagem de alguns componentes presentes no BM analisados em diferentes estudos, e mostra claramente as variações na composição química dessa matéria-prima como consequência dos fatores acima mencionados.

Tabela 1 - Composição química do bagaço de malte

COMPONENTE (Teor % - massa seca)	MASSARDI et al., 2020	CARVALHEIRO et al., 2004	LÓPEZ-LINARES et al., 2020
Celulose	15,99	21,9	16,9
Hemicelulose	29,92	29,6	22,5
Lignina	20,80	21,7	24,6
Proteínas	21,16	24,6	NR
Extrativos	8,33	NR	3,6
Cinzas	3,76	1,2	NR

*NR - Não reportado

Fonte: Autora (2023)

Tratando-se de compostos bioativos, o BM é considerado uma importante fonte de ácidos fenólicos porque a casca do grão contém boas quantidades de

compostos fenólicos presa à matriz lignocelulósica do bagaço, e os ácidos se acumulam nas paredes celulares (MUSSATO, 2014; MAIA, 2020). Os principais bioativos presentes no BM são os ácidos ferúlicos, cafeíco e *p*-cumárico (ALMEIDA, 2014). O ácido ferúlico possui múltiplas funções com sua ação antioxidante e anti-inflamatória, podendo ser aplicado em alimentos (LI et al., 2021). O ácido cafeíco possui ação antioxidante, antidiabética, anticancerígena, antiviral, antimicrobiana, anti-inflamatória e neuroprotetora na doença de Alzheimer, com um alto potencial de aplicação farmacológica (ZHAO et al., 2022). O ácido *p*-cumárico com ação antioxidante relativamente potente e um eliminador de espécies reativas de oxigênio e radicais livres, é um ótimo aliado para a indústria de cosméticos (BOO, 2019).

Com essas características e o grande volume de resíduo gerado, o BM se torna uma matéria de interesse para diferentes aplicações. Alguns estudos avaliaram a possibilidade de reaproveitamento desse resíduo como matéria-prima para criação de produtos de valor agregado, e sugeriram sua aplicação na produção de etanol de segunda geração, ácidos carboxílicos, biocombustível etc. (MASSARDI; MASSINI; SILVA, 2020) como adsorvente para remoção de óleo lubrificante em meio aquoso (CASTRO; MEURER; COLPINI, 2021); para produção de polímeros biodegradáveis (KUBASKI; ITO, 2017; CASTANHO, 2020), produção de alimentos (SARAIVA et al., 2018; KUIAVSKI *et al.*, 2020), produção de enzimas (ROCHA, 2019; SILVA et al., 2021), no desenvolvimento de compósitos de polipropileno (GONÇALVES, 2021), na obtenção de xarope (LINHARES, 2018), e na obtenção de ácidos fenólicos (DILLMANN, 2018; CAMPOS et al., 2019) dentre outros.

Em 2022, um estudo de gestão de resíduos em cervejarias da região oeste e extremo oeste do estado de Santa Catarina mostrou que 100% das empresas entrevistadas usavam a alimentação animal como único destino para o BM. Desse total, apenas 42,9% lucravam com a venda do resíduo (TOMBINI et al., 2022). Pensar em formas mais circulares de gerenciar esse resíduo (como produção de energia ou geração de fertilizante) ou viabilizar sua reciclagem para obtenção de produtos de valor agregado (extração de bioativos ou produção de etanol ou ácidos carboxílicos) é um importante passo para aumentar a sustentabilidade dos processos.

2.1.3 Compostos bioativos: definições e aplicações

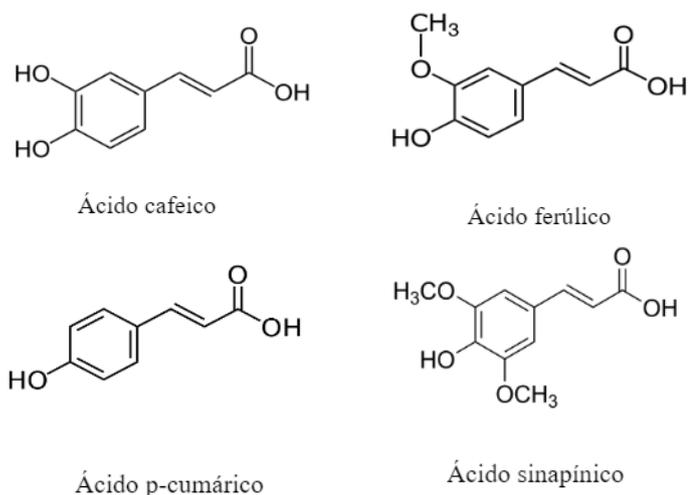
Bioativos são compostos de origem natural ou sintética que interagem com componentes nos tecidos vivos, exercendo efeitos benéficos (VILAS-BOAS; PINTADO; OLIVEIRA, 2021) e são empregados no desenvolvimento de alimentos funcionais, vitaminas e medicamentos, devido às suas ações terapêuticas (FIGUEIREDO; CARVALHO, 2015). Um exemplo de bioativos são os compostos fenólicos. Estes são metabólicos secundários presentes em plantas, que oferecem a proteção contra patógenos e contribuem com a cor e as características sensoriais das frutas e vegetais (CHIKEZIE; IBEGBULEM; MBAGWU, 2015). Eles podem ser divididos em dois grupos principais: os flavonoides e os não flavonoides. Os flavonoides são divididos em 6 classes que se diferem em seu padrão de hidroxilação e metilação (DE LA ROSA et al, 2019), e quando ingeridos através de frutas e vegetais, exercem efeitos antibacterianos e antivirais. Isso pode ser visto em estudos como o de Silva e colaboradores (2020), que analisaram dados de estudos referente a eficácia antibacteriana dos extratos da folha de *Terminalia catapp* contra cepas de *Staphylococcus aureus* e concluíram que os flavonoides extraídos possuem alto potencial de serem usados no tratamento de doenças infecciosas. Além disso, outros estudos comprovam que esse bioativo têm a propriedade de reduzir o risco de sofrer de doenças cardíacas e que possuem efeitos anticancerígenos (SANTOS; ORSOLIN; LAHLOU, 2018; PAZZINATO; CARDOSO, 2019).

Os não flavonoides, o segundo grupo dos compostos fenólicos, também possuem estruturas químicas diversas, porém mais simplificadas que os flavonoides (DE LA ROSA et al., 2020). A classe mais importante desse grupo são os ácidos fenólicos, que podem ser divididos em ácidos hidroxicinâmicos (HCA) e ácidos hidroxibenzóicos (HCB), e possuem pelo menos um anel aromático onde pelo menos um hidrogênio é substituído por um grupo hidroxila (HELENO et al., 2015).

De acordo com De La Rosa e colaboradores (2020), os HCBs são encontrados ligados a pequenos ácidos orgânicos (quínico, maleico ou tartárico) ou ligados a componentes estruturais das células vegetais (celulose, proteínas ou lignina), e isso pode ser um fator que dificulta a extração dos bioativos. Os ácidos derivados de HCAs possuem maior atividade antioxidante em relação aos derivados de HCBs, uma vez que detêm maior capacidade de estabilizar espécies reativas e

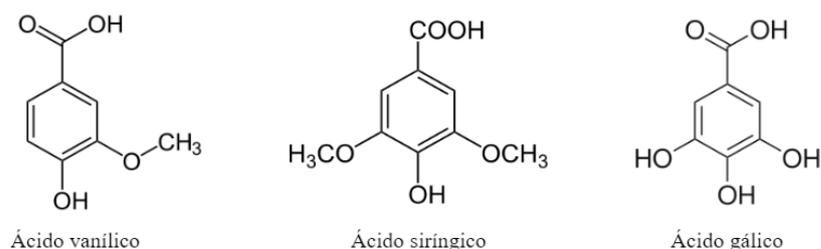
doar hidrogênio (MAMEDE; PASTORE, 2004). Alguns exemplos de derivados de HCAs são os ácidos ferúlico, *p*-cumárico, cafeico e sinapínico (Figura 4); e de HCBs são os ácidos vanílico, siríngico e gálico (Figura 5).

Figura 4 – Exemplos de ácidos hidroxicinâmicos



Fonte: Autora (2023)

Figura 5 – Exemplos de ácidos hidroxibenzóicos



Fonte: Autora (2023)

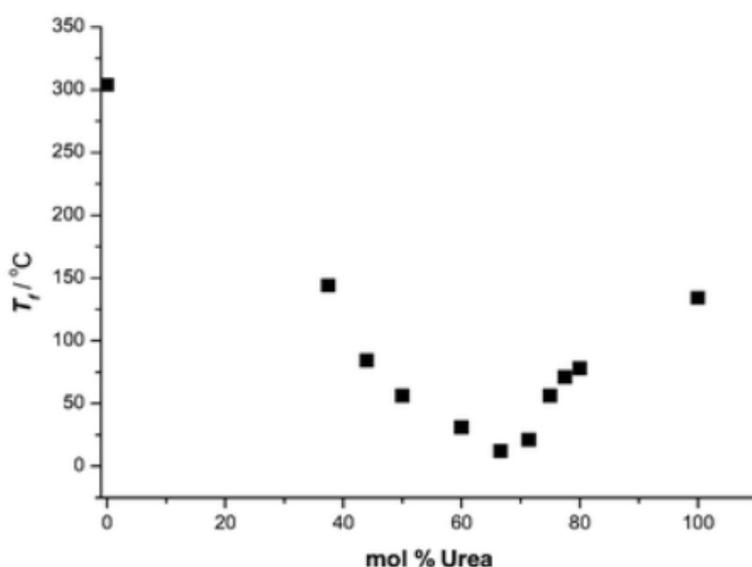
2.2 Solventes Eutéticos Profundos

2.2.1 Solventes Eutéticos Profundos (DES): história e definições

Os Solventes Eutéticos Profundos (DES) emergiram em 2003 como uma nova classe de solventes verdes formados por misturas de dois ou mais componentes, um aceptor de ligações de hidrogênio (HBA) e um ou mais doadores de ligações de hidrogênio (HBD). São em sua maioria sais de haletos que formam

complexos com doadores de ligações de hidrogênio, e permanecem líquidos à temperatura ambiente. Esse tipo de solvente é denominado como profundo por formar um eutético com ponto de fusão muito menor do que o de seus constituintes individuais. A Figura 6 mostra o ponto de fusão (PF) da primeira mistura eutética conhecida como DES (ABBOTT et al., 2003). A mistura formada por Cloreto de Colina e Ureia apresentou um PF de 12 °C, frente a 302 °C do cloreto de colina e 133 °C da Ureia.

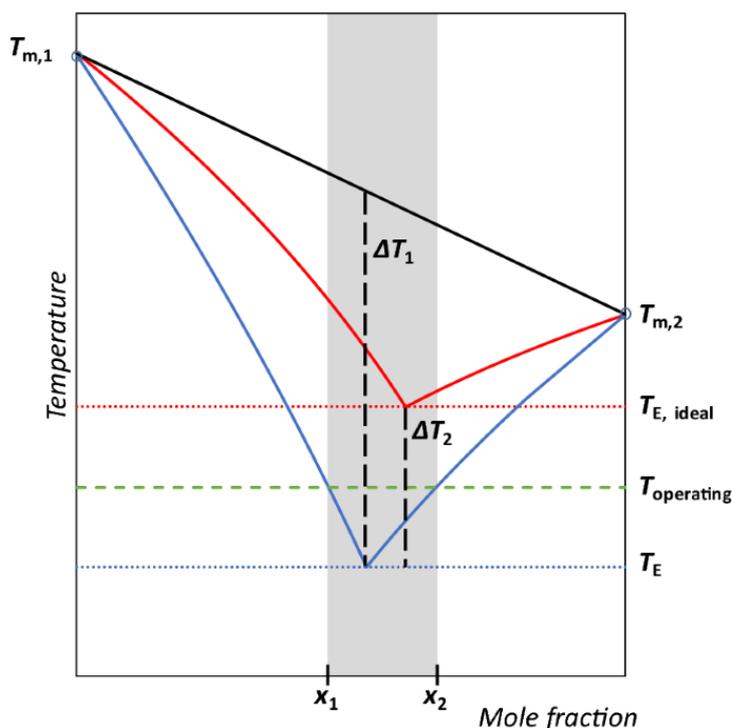
Figura 6 – Ponto eutético do DES de cloreto de colina e ureia (1:2) em função de sua composição



Autor: Abbott e colaboradores (2003)

Martins e colaboradores (2019) explicam a importância de analisar a idealidade da mistura para evitar as supergeneralizações e ter uma definição mais rigorosa do que é um DES. Os DES não são compostos puros, e sim misturas com ligações de hidrogênio que apresentam diferenças significativas entre o ponto eutético ideal ($T_{E,ideal}$) e o real (T_E) (MARTINS et al., 2019). As primeiras definições de DES apresentavam apenas as diferenças (T_1) entre os pontos de fusão dos componentes puros e da mistura, no entanto, esse conceito não era suficiente para distinguir um DES de qualquer outra mistura eutética. A Figura 7 resume o conceito de DES explicado em 2019 quanto à análise de idealidade das misturas.

Figura 7 – Representação esquemática de uma mistura eutética ideal simples (linha vermelha) e uma mistura eutética profunda (linha azul)



Fonte: Martins e colaboradores (2019)

Embora alguns autores apresentem o DES como uma subclasse dos Líquidos Iônicos (LI) os dois solventes possuem grandes diferenças, tanto em relação aos seus materiais de partida como nos mecanismos de produção. Os DES dividem algumas características com os LI tais como alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica e capacidade de design, e apresentam vantagens únicas como maior biodegradabilidade, menor toxicidade e menor custo (HUANG, 2019). Além disso, a formação de um DES é mais rápida e barata quando comparada à produção de um LI que envolve várias etapas sintéticas, além disso, não há geração de subprodutos no processo (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2020). Os DES são complexos de ligações de hidrogênio e não formam um novo componente, e essa talvez seja a principal diferença em relação aos LI.

Os DES podem ser divididos em quatro tipos, partindo da fórmula geral $Cat^+ X^- zY$, onde Cat^+ (cátion) é geralmente um amônio, fosfônio ou sulfônio, enquanto X^- é uma base de Lewis, geralmente um ânion haleto. Y representa um ácido de Lewis ou Brønsted e z é o número de moléculas de Y (ZHANG et al., 2012;

SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). A Tabela 2 apresenta um resumo sobre a formação dos diferentes tipos de DES relatados até o momento.

Tabela 2 – Classificação dos DES

DES tipo I	Sal de amônio quaternário + haleto metálico
DES tipo II	Sal de amônio quaternário + haleto metálico hidratado
DES tipo III	Sal de amônio quaternário + doador de ligações de hidrogênio
DES tipo IV	Haleto metálico + doador de ligações de hidrogênio

Fonte: Abbott e colaboradores (2014)

Os DES tipo I foram relatados antes mesmo que Abbott e colaboradores (2003) cunhassem o termo Solvente Eutético Profundo. Em 2001, o mesmo grupo de pesquisa descobriu uma nova classe de LI formada por cloreto de zinco e cloreto de colina. Posteriormente, as combinações de LI formadas com sais de imidazólio e vários haletos metálicos como $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $AgCl$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $LiCl$, $SnCl_2$ e $SnCl_4$ ficaram conhecidas como DES tipo I. No entanto, poucos haletos metálicos não hidratados de baixo ponto de fusão são apropriados para a formação de um DES (ABBOTT et al., 2004). Outros exemplos de DES de primeira geração podem ser vistos em diferentes estudos realizados entre 2001 e 2006 (HSIU et al., 2002; YANG et al., 2003; XU et al., 2006).

Os DES tipo II são aqueles formados por misturas de sais de amônio quaternário e haletos metálicos hidratados (Cr, Cu, Co e Fe). Esse tipo de DES é menos afetado pelo ar ou umidade, e por isso, eles são mais atrativos para aplicações industriais em processamento em larga escala (SITZE et al. 2001). Recentemente o DES tipo II foi utilizado em uma nova aplicação de alto interesse ambiental como condicionador de lodo ativado (LIU et al., 2023).

Os DES tipo III são formados por sais de amônio quaternário como um HBA e uma gama de HBD, tais como ácidos carboxílicos, álcoois, amidas e carboidratos. Esse tipo de DES foi relado pela primeira vez em 2004, em um estudo que formou solventes a partir da mistura de cloreto de colina e diferentes derivados de ácidos carboxílicos (ABBOTT et al., 2004). Dada a variedade de HBD disponíveis, as propriedades termofísicas podem ser facilmente adaptadas com a escolha do HBD apropriado ou com a mudança da razão molar.

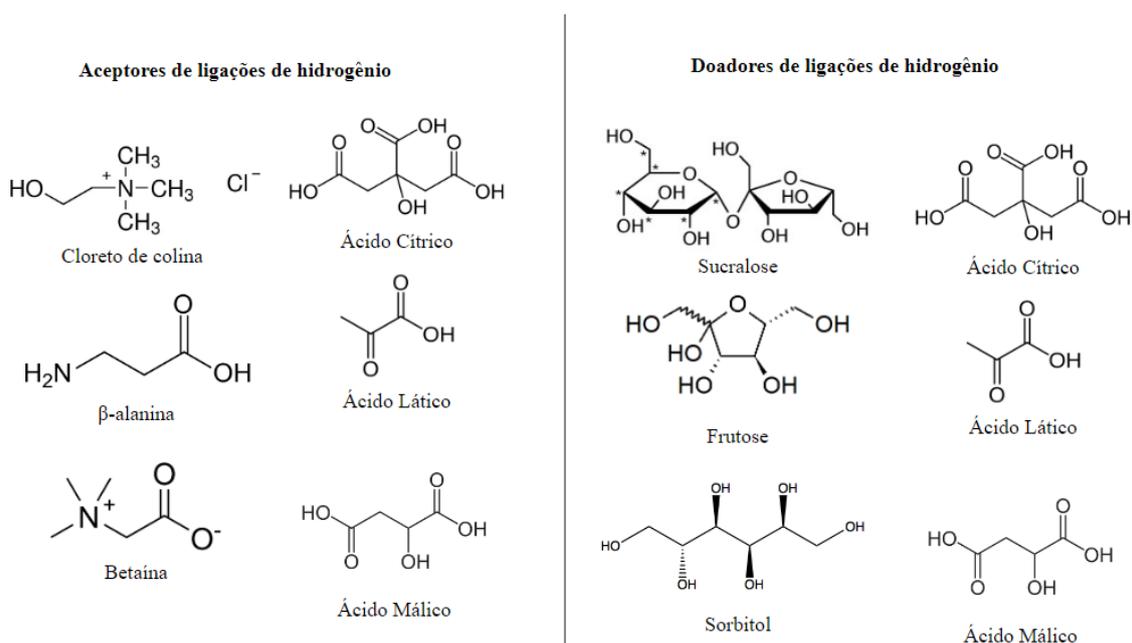
Há também o DES tipo IV, que é formado pela combinação de um haleto metálico com um doador de ligações de hidrogênio, e produzem complexos metálicos catiônicos (ABBOTT et al., 2014; BROOKS et al., 2011).

Mais recentemente foram relatados os DES tipo V (ABRANCHES et al., 2019), que são misturas formadas por precursores não iônicos e oferecem mais possibilidades de formação de DES hidrofóbicos (ABRANCHES; COUTINHO, 2022).

2.2.2 Os Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES)

O conceito de solventes eutéticos profundos naturais (NADES) foi introduzido em 2011 por Choi e colaboradores. NADES são DES baseados em compostos naturais, ou seja, ácidos e bases orgânicas, aminoácidos, açúcares, álcoois de açúcar e poliálcoois. A Figura 8 mostra os HBA e HBD mais usados na formação do NADES. Essas novas misturas podem ser menos tóxicas e mais biodegradáveis do que os DES já reportados na literatura. Além disso, a água pode fazer parte da composição da mistura (CHOI et al., 2011). Todavia, é importante analisar a toxicidade dos complexos formados antes de se afirmar que a mistura é atóxica. Solventes formados por constituintes atóxicos podem formar complexos tóxico (GUTIÉRREZ et al., 2009; GUTIÉRREZ et al., 2010).

Figura 8 – Amostragem representativa de constituintes comuns de NADES



Fonte: Autora (2023)

A utilização da água na formação de um NADES é talvez o que mais difere esse tipo de solvente com os DES tradicionais. Enquanto no DES a água é tratada como uma impureza, no NADES é adicionada de forma proposital. A adição de água tem um grande efeito nas propriedades dos DES/NADES, pois ela atua tanto como doadora quanto aceptora de ligações de hidrogênio, competindo e interrompendo algumas ligações (ROZAS et al., 2021).

Os NADES podem ser considerados como um DES tipo III, uma vez que também podem ser formados por sais de amônio quaternário e doadores de ligações de hidrogênio. Mas vale ressaltar que os NADES possuem uma divisão própria, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos NADES

NADES tipo I	Líquidos iônicos (feitos de um ácido e uma base)
NADES tipo II	Neutros (feitos apenas de açúcares ou açúcares e poliálcool)
NADES tipo III	Neutros com ácidos (feitos de açúcar/ poliálcool e ácidos orgânicos)
NADES tipo IV	Neutros com bases (feitos de açúcar/poliálcool e bases orgânicas)
NADES tipo V	À base de aminoácidos (feitos de aminoácidos e ácidos orgânicos/açúcares)

Fonte: Hikmawanti e colaboradores (2021)

2.2.3 Produção dos DES e características físico-químicas

A produção dos DES é simples e rápida. Os métodos mais utilizados para esse processo são o de evaporação e o de aquecimento. No método de evaporação os componentes são dissolvidos em água e então evaporados a 50 °C. O líquido resultante é colocado em um dessecador na presença de sílica gel até o seu uso (DAI et al. 2013). Já o método de aquecimento consiste em misturar e aquecer os compostos entre 50 e 100 °C, sob agitação constante, até a formação de um líquido homogêneo (ABBOTT et al. 2004). Há ainda outros métodos utilizados, como a liofilização (GUTIÉRREZ et al. 2009) e a moagem (FLORINDO et al. 2014). Na busca por preparações ainda mais rápidas, foi proposta a produção do DES assistida por microondas, que mudou o tempo de produção de 60 minutos para 20

segundos e reduziu o consumo de energia em 650 vezes (GOMEZ et al., 2018). A técnica de ultrassom também foi aplicada para o mesmo propósito (SANTANA et al., 2019).

Apesar das grandes vantagens do uso dos DES frente aos solventes convencionais, é preciso também relatar características que demandam uma maior atenção, pois podem acarretar prejuízos em alguns processos de dissolução ou extração. A maioria dos DES relatados possuem alta viscosidade à temperatura ambiente, e se torna necessário a adição de água ou o aumento da temperatura em processos de extração para ajustar esse parâmetro a um limite desejado, e favorecer a transferência de massa. A viscosidade de um DES é diretamente influenciada pela natureza dos seus componentes, razão molar e temperatura (ABBOTT et al. 2007; ABBOTT et al. 2011; DAI et al. 2015). A adição de água deve ser realizada de forma a não comprometer a funcionalidade do solvente, uma vez que quebra as ligações de hidrogênio e modifica os parâmetros físico-químicos, como por exemplo, a condutividade (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021).

Outras características importantes são a densidade e a tensão superficial. Os DES possuem uma densidade entre 1,0 e 1,3 g/cm³ a 25 °C, que pode ser maior quando formado por sais metálicos (TANG, ROW, 2013), ou menor quando classificados como hidrofóbicos (FLORINDO; BRANCO; MARRUCHO, 2019), e é um parâmetro diretamente influenciado pela temperatura. Quanto maior a temperatura, menor será a densidade do solvente. A tensão superficial possui a mesma relação com a temperatura, e é uma propriedade fundamental relacionada à intensidade das forças intermoleculares. Ela indica a inclinação do fluido para se obter a menor área superficial possível (HAGALHKHSH, 2020).

2.2.4 Aplicação de Solventes Eutéticos Profundos para extração de bioativos

Em comparação com os solventes convencionais como etanol e metanol, muitos estudos mostram que o DES alcança rendimentos de extração semelhantes ou superiores. Como exemplo, o estudo feito por Zeng e colaboradores (2021) mostra que cinco dos nove DES sintetizados foram mais eficientes em extrair fenólicos totais do farelo de milho do que o metanol aquoso (80%). Em outro estudo Barbieri e colaboradores (2020) comparam o extrato de alecrim obtido com etanol

com os extratos obtidos com DES e verificam que a capacidade antioxidante, avaliada pelo método de redução de ferro (FRAP), é cerca de três vezes maior para os extratos obtidos com DES.

Além de comparar a eficiência dos DES com outros solventes, é importante otimizar as condições ideais para o processo de extração, de forma a facilitar análises de eficácia versus custos em uma possível aplicação em escala industrial. Alguns estudos aplicaram a metodologia de Superfície de Resposta (RSM) para otimizar as condições de extração. Wojeicchowski e colaboradores (2021) sintetizaram dez DES para extração de compostos fenólicos do *Rosmarinus officinalis* L. (alecrim), chegando a uma condição ótima de temperatura de extração de 65 °C, relação soluto/solvente de 40:1 e teor de água de 50% em peso, com o DES formado por cloreto de colina e o 1,2-propanodiol. Fu e colaboradores (2021), produziram um DES com cloreto de colina e ácido málico e integraram a técnica de ultrassom de pulso para extrair compostos fenólicos da casca da noqueira. Após a otimização do processo, os autores propuseram como condição ideal empregar 15 min de tempo total de extração, 40 ml/g de solvente/soluto, 80 °C de temperatura e 460 W de potência ultrassônica. López-Linares e colaboradores (2021) apresentaram a condição ideal de extração em 100 °C, 13,30 min e 37,46% (v/v) de água no DES formado por cloreto de colina e glicina em uma extração de fenólicos do bagaço de malte integrado a uma técnica de microondas.

O DES acoplado a uma técnica de ultrassom também foi utilizado para a extração de bioativos do bagaço da maçã, ressaltando o solvente como uma alternativa ecologicamente correta e mais eficiente do que os métodos de extração que utilizam solventes convencionais como o etanol (RASHID et al., 2023). Usar o DES combinado a uma extração assistida por ultrassom (EAU) ou microondas tem se mostrado uma alternativa ideal para a extração compostos bioativos de matrizes vegetais, dada a eficiência e agilidade do processo (XUE et al., 2020). Na Tabela 4 são apresentados alguns estudos que integraram o DES a uma técnica de ultrassom e apresentaram parâmetros otimizados para maiores rendimentos de fenólicos totais.

Tabela 4 – Parâmetros de extração otimizados em diferentes estudos

Melhor DES	Composto alvo e Biomassa	Parâmetros otimizados	Resultado	Referência
DES de L-prolina e glicerol (1:2)	Fenólicos totais Moringa oleifera L	37% de teor de água em DES, potência ultrassônica de 144 W e temperatura ultrassônica de 40 °C	29,8 mg EAG/g de peso seco da amostra	Wu et al. (2020)
DES de cloreto de colina e ácido levulínico (1:2)	Fenólicos totais das Folhas de <i>Polygonum aviculare</i>	38% de teor de água em DES, tempo ultrassônico de 60 min, temperatura ultrassônica de 70 °C. Relação líquido/sólido de 85:1	71,41 mg EAG/g de peso seco da amostra	Wu et al. (2021)
DES de cloreto de colina e glicerol (1:2)	Glicosídeos de <i>Syringa pubescens Turcz</i>	20% de teor de água em DES, tempo ultrassônico de 45 min, potência ultrassônica de 200 W e temperatura ultrassônica de 68 °C. Relação líquido/sólido de 20:1 ml/g	Taxa de Recuperação de 80,04 % - 86,21 %	Wang et al (2020)
DES de cloreto de colina e ácido oxálico (1:1)	Compostos fenólicos de folhas de <i>Dendrobium officinale</i>	Tempo ultrassônico de 15 min, potência ultrassônica de 330 W e temperatura ultrassônica de 60 °C. Relação líquido/sólido de 53:1 ml/g	9,84 mg EAG/g de peso seco da amostra	Wang et al (2023)
DES de cloreto de colina e ácido láctico (1:2)	Compostos fenólicos da fruta <i>Capparis Ovata</i>	20% de teor de água em DES, tempo ultrassônico de 30 min, temperatura ultrassônica de 50 °C. Relação líquido/sólido de 20:1 ml/g	30,55 ± 0,57 mg EAG/g de peso seco da amostra	Ozbek Yazici e Ozmen (2021)
DES de cloreto de colina 30% e ácido cítrico (1:1)	Isoflavanas de produtos de soja	30% de teor de água em DES. tempo de extração: 60 min; temperatura de extração: 60 °C; potência ultrassônica: 616 W	Taxa de Recuperação de 64,7-99,2%	Bajkacz e Adamek (2017)

Fonte: Autora (2023)

3 METODOLOGIA

3.1 Aquisição e preparo da amostra

O bagaço de malte (BM) foi doado por uma cervejaria artesanal de Fortaleza, Ceará. O material é um subproduto gerado na produção de uma cerveja *Stout*. Esse tipo de cerveja usa um malte Maris Otter que é um tipo de grão premium para a produção de cerveja, pois tem um foco maior em fermentação e sabor.

O material passou por um processo de secagem ao sol sob uma lona plástica por dois dias, e foi posteriormente doado para a pesquisa. Com os grãos secos, o material foi submetido a trituração em um moinho de facas. O peneiramento foi realizado em um agitador de peneiras eletromagnético para obtenção de partículas em diferentes tamanhos e com dimensões homogêneas. Essa é uma etapa importante por aumentar a área de contato entre a biomassa e o solvente, podendo aumentar também a eficiência da extração.

A abertura das peneiras eram de 18, 32 e 60 mesh que equivalem a 1 mm, 0,533 mm, 0,250 mm respectivamente. Após a trituração os grãos foram acondicionados em saco de polietileno (PEBD) transparente.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura MEV (FEI Quanta 450-FEG) operando a 10 kV foi empregado para avaliar a superfícies das amostras de bagaço de malte em diferentes granulometrias (1 mm, 0,533 mm, 0,250 mm e fundo). Com a verificação da distribuição e aglomeração de cada amostra, os grãos $\leq 0,250$ mm foram selecionados para uso no processo de extração por apresentarem melhor distribuição de partículas. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFC.

3.3 Reagentes usados

Na Tabela 5 são apresentados os reagentes utilizados na produção dos DES, e as especificações do Etanol utilizado nas extrações. A Tabela 6 mostra a lista de reagentes usados nas análises dos extratos obtidos: compostos fenólicos totais, flavonoides totais e determinação de bioativos por cromatografia gasosa acoplada à

espectrometria de massas.

Tabela 5 - Lista de reagentes usados na produção dos DES

Nome	Fórmula molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	nº do CAS	Pureza	Marca
Cloreto de Colina	C ₅ H ₁₄ ClNO	139,62	67-48-1	≥98%	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	77-92-9	≥ 99,5	Dinâmica
Ácido Láctico	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	50-21-5	85%	Dinâmica
Ácido Oxálico Cristal	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	6153-56-6	P.A	Dinâmica
Glicerol	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	92,09	56-81-5	≥ 99,5	Sigma-Aldrich

Fonte: Autora (2023)

Tabela 6 - Lista de reagentes usados nas análises dos extratos.

Nome	Fórmula molecular	Massa molar (g·mol ⁻¹)	nº do CAS	Pureza	Marca
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	105,99	497-19-8	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
Reagente Folin Ciocalteu	-	-	-	-	Sigma-Aldrich
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	64-17-5	≥ 99,5	Synth
Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,18	110-54-3	P.A	Synth

Fonte: Autora (2023)

3.4 Produção dos Solventes Eutéticos Profundos

Foram produzidos quatro Solventes Eutéticos Profundos Naturais, os quais serão apenas chamados de DES. Os DES produzidos estão listados na Tabela 7 com especificações da razão molar, temperatura e tempo de produção. O aceptor de ligações de hidrogênio (HBA) foi fixado como o cloreto de colina, enquanto os doadores de ligações de hidrogênio (HBD) variaram entre três ácidos carboxílicos e um poliálcool. A razão molar dos DES foi definida a partir da revisão de literatura que apontava bons resultados de extração para os mesmos tipos de DES produzidos

nesse estudo (Tabela 4). Todos os DES foram preparados na razão molar 1:2, com exceção do DES CCAO que só permaneceu líquido à temperatura ambiente na razão molar 1:1.

Tabela 7 - Solventes Eutéticos Profundos Naturais formados

Nº	HBA	HBD	Nomenclatura do DES	Razão Molar	Temperatura (°C)	Tempo
1	 Cloreto de Colina	 Ácido Láctico	CCAL	1:2	60 °C	30min
2		 Ácido Cítrico	CCAC*	1:2	60 °C	8h30min
3		 Ácido Oxálico	CCAO**	1:1	80 °C	30min
4		 Glicerol	CCGL	1:2	60 °C	30min

* O DES CCAC foi sintetizado com 50% de água MilliQ;

**O DES CCAO só permaneceu líquido à temperatura ambiente na razão molar 1:1.

Fonte: Autora (2023)

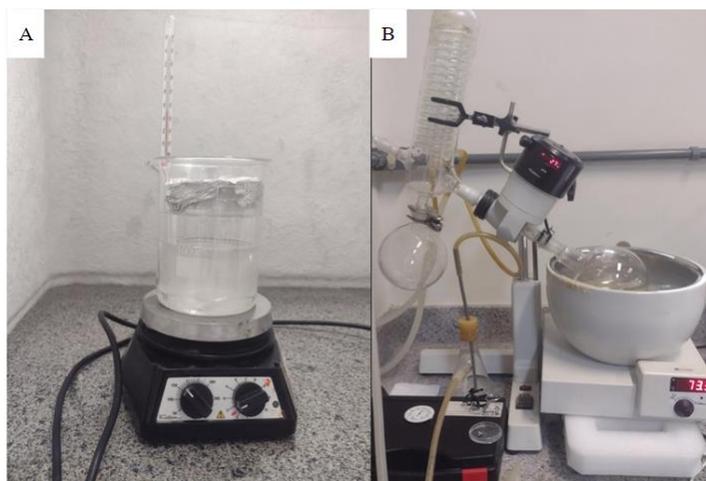
Tabela 8 – Peso (g) de HBA e HBD na formação de cada DES

Nº	HBA	Massa Molar (g/mol)	Peso (g)	HBD	Massa Molar (g/mol)	Peso (g)	Umidade final (%)
1	Cloreto de Colina	139,63	228,06	Ácido Láctico	90,08	293,66	3,94
2	Cloreto de Colina	139,63	145,52	Ácido Cítrico	192,12	399,61	8,65
3	Cloreto de Colina	139,63	407,71	Ácido Oxálico	126,07	365,12	4,08
4	Cloreto de Colina	139,63	279,26	Glicerol	92,09	368,32	2,75

Fonte: Autora (2023)

Foram utilizados diferentes métodos para a produção dos DES. Os DES CCAL e CCGL foram produzidos pelo método de agitação e aquecimento proposto por Dai e colaboradores (2013). Nesse método, o HBA e o HBD são pesados em balança analítica nas proporções desejada (Tabela 8). Posteriormente a mistura é colocada em um banho maria a uma temperatura de até 60 °C e constante agitação até completa dissolução dos sólidos. Nesse estudo, o banho maria foi adaptado com o uso de uma chapa de aquecimento, como mostra a Figura 9a. O DES CCAO, formado pela mistura de dois constituintes sólidos, demandou uma temperatura de produção mais elevada do que a dos demais DES formados por um HBD líquido (CCAL e CCGL) ou preparados com adição de água (CCAC).

Figura 9 - Métodos de produção dos Solventes Eutéticos Profundos: a) método de agitação e aquecimento e b) métodos de evaporação à vácuo.



Fonte: Autora (2023)

O DES CCAC foi produzido de acordo com a metodologia de evaporação a vácuo também proposta por Dai e colaboradores (2013) (Figura 9b). Após um teste inicial foi observado que para a produção desse DES era necessária uma quantidade mínima de água de 50% (m/m). A produção iniciou com a pesagem (CC: 145,52 g; AC: 399,61 g) e a mistura dos dois reagentes sólidos que foram colocados sob agitação e aquecimento a 60 °C. Após 1 hora de aquecimento, a mistura ainda não havia se liquefeito. Foi então adicionado 10% (m/m) de água MilliQ à mistura. Rapidamente a mistura se liquefez, mas não permaneceu líquida a temperatura ambiente. Após mais 30 minutos foi adicionado mais 10% (m/m) de água e assim sucessivamente até chegar ao limite de 50% (m/m) de água. Apenas com essa

porcentagem de água foi observada a solubilização completa da mistura. Dessa forma, o DES CCAC usado no estudo foi preparado com 50% (m/m) de água. Após a dissolução dos constituintes, o DES foi levado a um rotaevaporador (Fisatom) com temperatura variando entre 70 e 75 °C a 30 RPM para remoção do maior volume de água possível. Após 8 horas, a mistura foi colocada em um dessecador até atingir peso constante. Após 25 dias foi realizada a análise de umidade em Karl Fischer (Metrohm 870 KF Titrino plus) para determinar a quantidade de água restante no DES CCAC.

Após a preparação de todos os DES foi adicionado 25% de água MilliQ (v/v) em 100 ml dos DES CCAL e CCGL para analisar a influência da adição de água no potencial de extração. Conforme relatado em outros estudos, a adição de uma determinada porcentagem de água ajuda a diminuir a viscosidade típica dos DESs (WANG et al., 2020; OZBEK YAZICI; OZMEN, 2021). Não foi adicionado água nos DES CCAC e CCAO porque um foi sintetizado com água e o outro solidificava com a adição de água. Para esses DES o aumento da temperatura foi o mais ideal na redução da viscosidade.

3.5 Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos

3.5.1 Medições de viscosidade e densidade

A densidade (ρ) e a viscosidade (η) dos DES foram mensuradas na faixa de temperatura de 20 a 70 °C, usando um viscodensímetro de oscilação digital (Anton Paar SVM 3000 U-Tube). Ambas as medidas foram realizadas simultaneamente e em duplicata pelo próprio equipamento. O viscodensímetro apresenta precisão de $\pm 0,005$ °C para a temperatura, $\pm 0,0005$ g.cm⁻³ para a densidade e $\pm 0,35\%$ para a viscosidade aparente.

3.5.2 Determinação do teor de água e da tensão superficial

O teor de água em cada DES foi estimado por Karl Fisher (Metrohm 870 KF Titrino plus) usando solução de clorofórmio/metanol na relação 3:1 (vol/vol). Todos os DESs preparados foram mantidos em frascos de vidro hermeticamente fechados até a análise. Os valores de conteúdo de água fornecidos são uma média

de pelo menos três medições.

O método do anel de Du Noüy foi usado para medir a tensão superficial pelo tensiômetro Krüss EasyDine K-20, controlada por banho termostático (Julabo F25-ED) e sensor de temperatura Pt-100. As análises foram feitas em triplicatas em uma faixa de temperatura de 30 a 70 °C. O equipamento foi calibrado usando água e tolueno a uma temperatura de 20 °C. As incertezas associadas ao equipamento são de 0,01 mN/m para tensão superficial e 0,1 °C para a temperatura.

3.5.3 Caracterização química por FTIR

A Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos DES e seus constituintes foi realizada usando um espectrômetro Cary 630 da Agilent Technologies. Os espectros de transmitância foram coletados na faixa de 650-4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} . A análise foi realizada com o objetivo de evidenciar a composição química da mistura através da identificação dos grupos funcionais.

3.6 Extração dos compostos fenólicos

3.6.1 Extração assistida por ultrassom (ponteira)

O processo de extração foi realizado em um sonicador de ponteira desruptor de célula ultrassônico (ULTRONIQUE) utilizando uma macro ponta de titânio de 13 mm de diâmetro a uma potência de 99% com frequência ultrassônica de 20 kHz. Foi acoplado ao sonicador um banho a 30 °C para controle de temperatura, e o tempo de extração foi de 10 minutos. O mesmo processo foi realizado utilizando etanol como solvente base para comparação. A razão soluto/solvente estabelecida foi de 1:10 (p/v), 6 g de bagaço de malte para 60 ml de solvente com base no trabalho de López-Linares e colaboradores (2021). Após a extração as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 15 minutos (Centrífuga de bancada refrigerada Sigma-2-16KL) a fim de acelerar o processo de sedimentação da amostra de BM. Os sólidos foram descartados e o sobrenadante foi reservado para determinação dos fenólicos totais.

3.6.2 Extração assistida por ultrassom (banho ultrassônico)

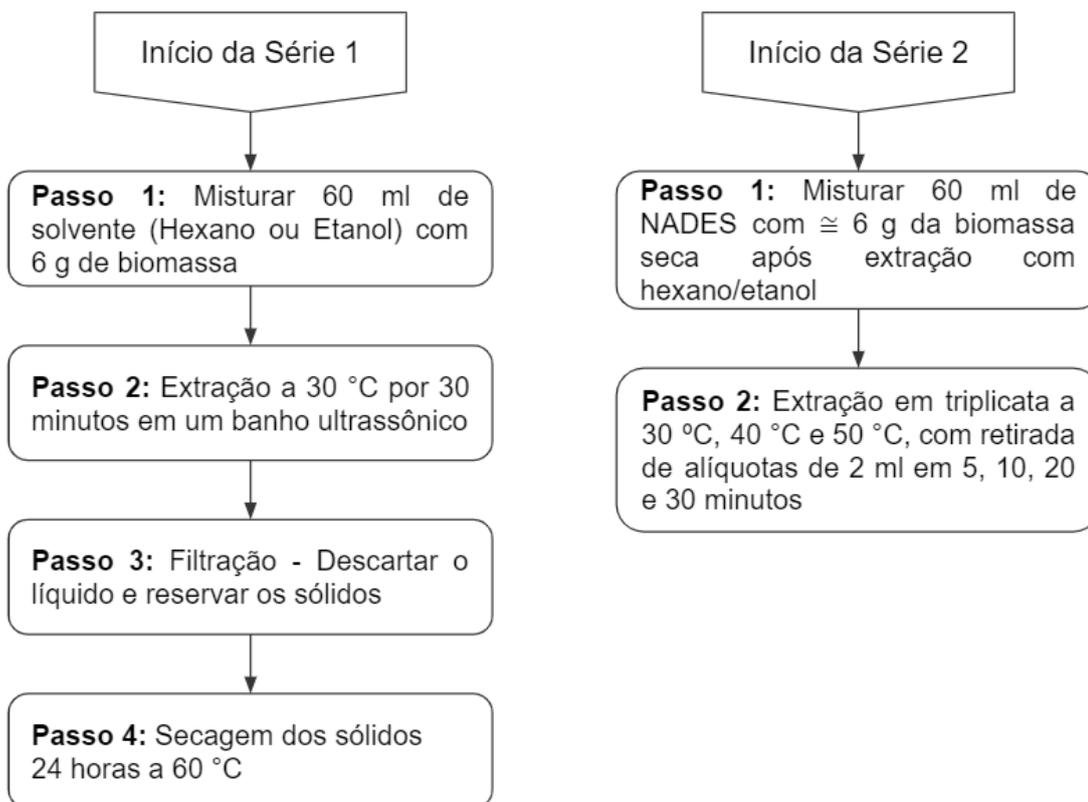
A extração em banho ultrassônico foi empregada devido a aplicação de uma extração em série, onde o etanol e o hexano foram usados como primeiro solvente, e os DES CCAL e CCAO usados como segundo solvente. Para evitar que os fenólicos fossem removidos na primeira extração, o uso do banho ultrassônico foi favorável devido sua sonicação mais branda.

O procedimento foi realizado em duas séries. A série 1 foi feita com a razão soluto/solvente 1:10 (p/v) – 60 ml de etanol para 6 g de BM, e 60 ml de hexano para 6 g de BM – a uma temperatura de 30 °C por 30 minutos, e teve como objetivo retirar óleos e açúcares da amostra. Após a série 1 o sobrenadante foi descartado e o soluto seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Para a série 2, os DES CCAL e CCAO, que foram selecionados por terem apresentado maior rendimento fenólicos totais na primeira extração, também foram submetidos a extração de banho ultrassônico. A razão soluto solvente foi 1:10 (p/v), sendo aproximadamente 5,6 g de BM seco após a série 1 e 60 ml do DES. A extração foi feita em triplicata nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. O tempo total de extração foi de 30 minutos com retiradas de alíquotas de 2 ml aos 5, 10, 20 e 30 minutos. A Figura 10 mostra em detalhes o passo a passo da extração seriada. As combinações de séries foram relacionadas conforme detalhado a seguir:

- Extração 1 - Série 1: Etanol, Série 2: CCAL (Sistema: Etanol → CCAL);
- Extração 2 - Série 1: Hexano Série 2: CCAL (Sistema: Hexano → CCAL);
- Extração 3 - Série 1: Etanol; Série 2: CCAO (Sistema: Etanol → CCAO);
- Extração 4 - Série 1: Hexano; Série 2: CCAO (Sistema: Hexano → CCAO).

Figura 10 – Passo a passo para realização da extração seriada



Fonte: Autora (2023)

3.7 Determinação de compostos fenólicos totais

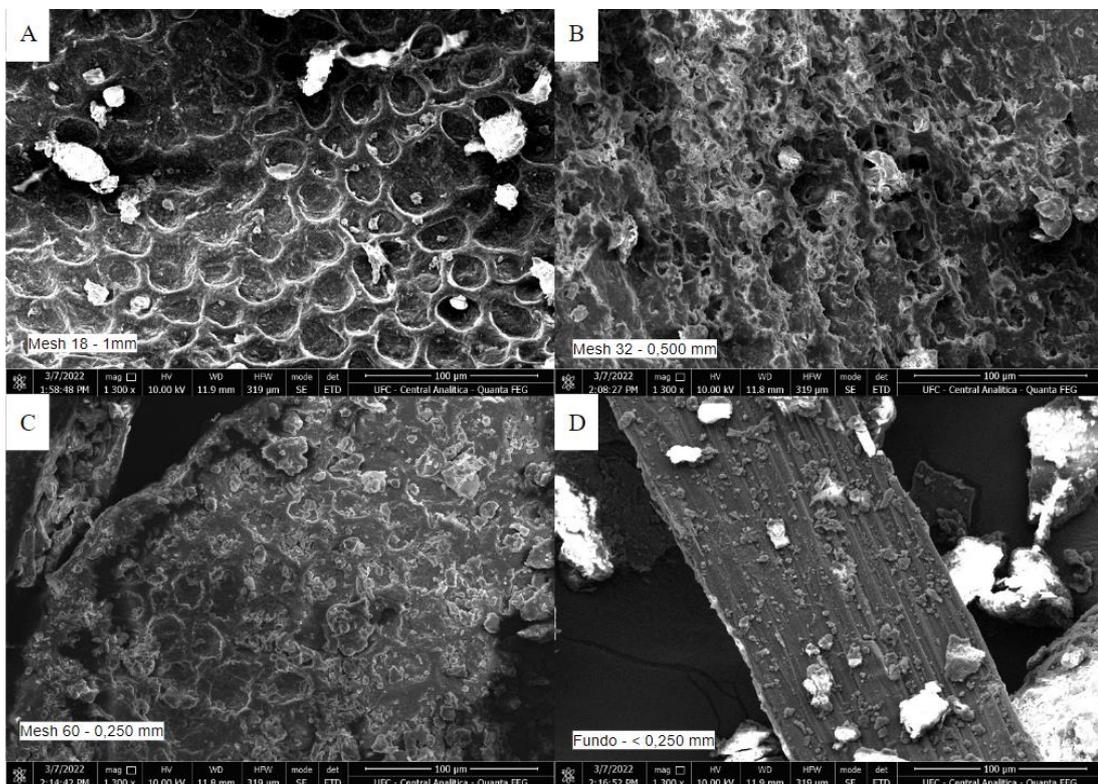
O conteúdo fenólico total (CFT), expresso em miligramas equivalente de ácido gálico por litro de extrato de BM (mg GA L^{-1}), foi determinado pelo método padrão de Folin-Ciocalteu (Singleton e J.A.R., 1965) com modificações de Almeida e colaboradores (2015). Resumidamente, o processo consiste em misturar 0,100 ml de amostra (ou água para o branco) com 0,200 ml de reagente Folin-Ciocalteu (20%, v:v) e 2 ml de água deionizada. Depois de esperar 3 minutos para a reação e o desenvolvimento de uma coloração azul, adiciona-se 1 ml de Na_2CO_3 (20%, p:v). A leitura da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis (Modelo UV SP-2000) usando um comprimento de onda de 765 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

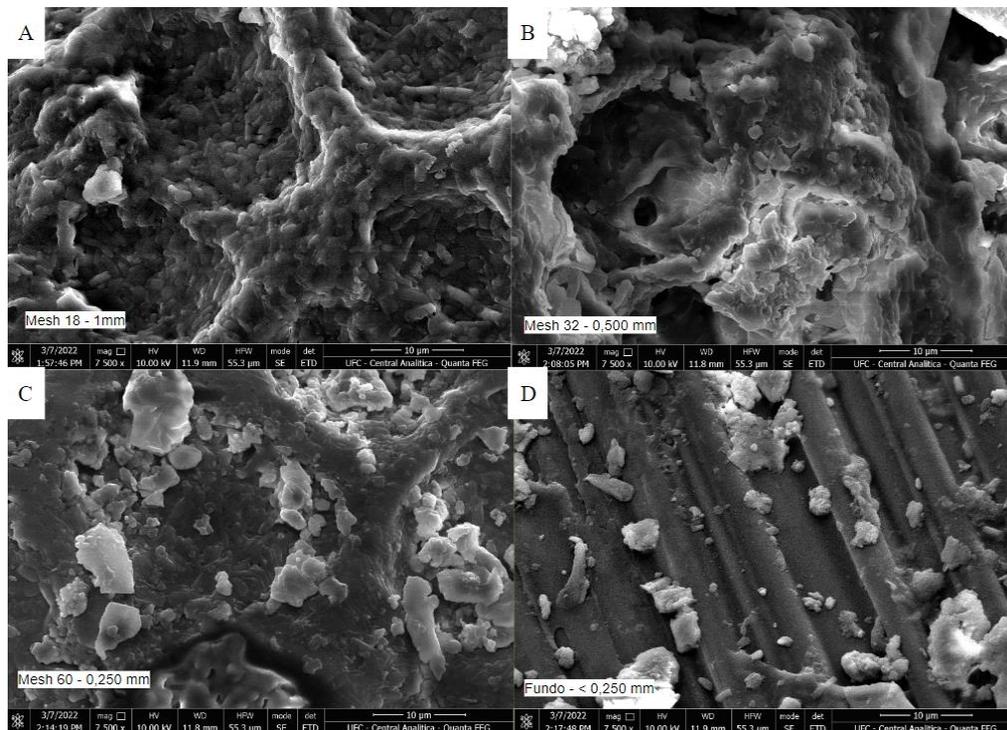
Através do MEV (Quanta 450-FEG – FEI) foi possível verificar a morfologia do bagaço de malte após as etapas de pré-tratamento físico. As figuras 11, 12 e 13 mostram os grãos de bagaço de malte em diferentes granulometrias e aproximações. Observa-se uma distribuição heterogênea dos grãos com alguns pedaços de fibrilas partidas com tamanhos e espessuras distintas, que podem ser das cascas do grão que geralmente apresentam características mais fibrosas. A Figura 11 (A) e (B) mostra algumas cavidades em forma de poros, e uma superfície rugosa com partículas laminares e granulares.

Figura 11 – MEV do bagaço de malte em 1.300x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 0,250 mm



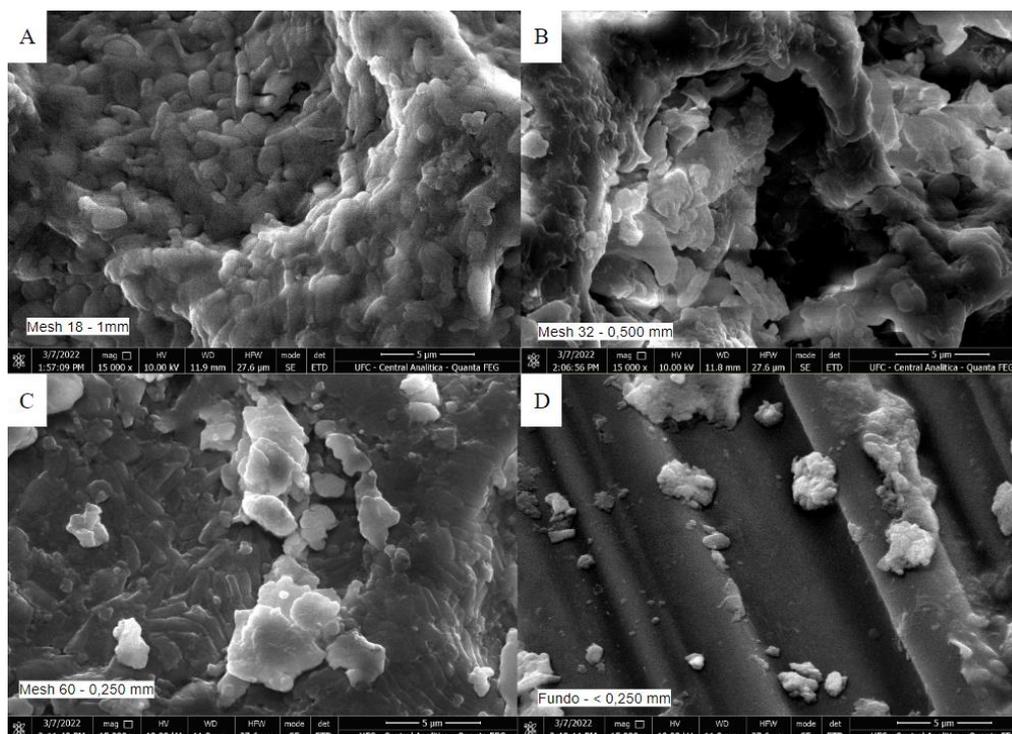
Fonte: Autora (2023)

Figura 12 – MEV do bagaço de malte em 7.500x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 0,250 mm



Fonte: Autora (2023)

Figura 13 – MEV do bagaço de malte em 15.000x: a) grãos de 1 mm; b) grãos de 0,500 mm; c) grãos de 0,250 mm e d) grãos < 250 mm



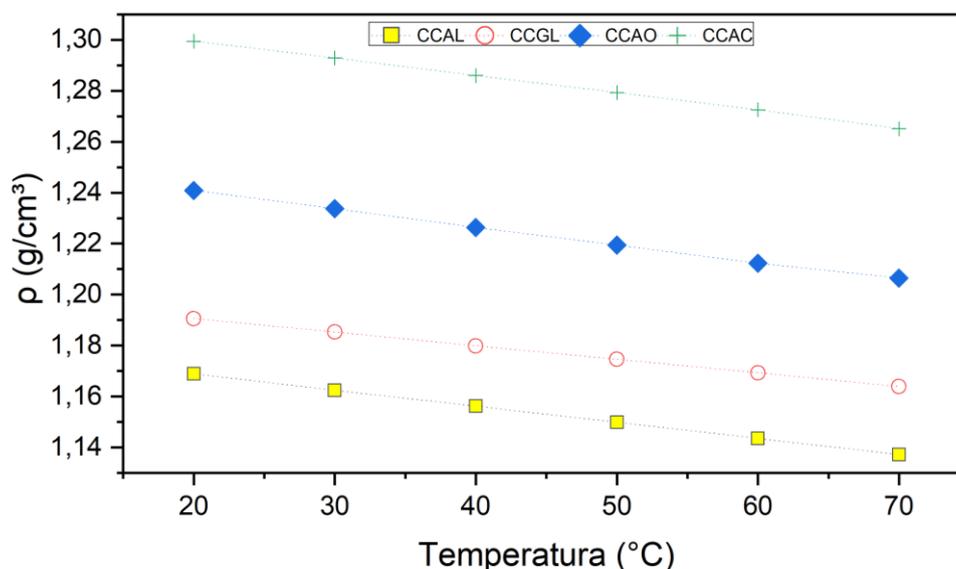
Fonte: Autora (2023)

4.2 Caracterização dos DES

4.2.1 Densidade

A densidade dos quatro DES estudados foi determinada em função da temperatura usando o SVM 3000. A Figura 14 mostra a influência do aumento da temperatura na redução da densidade do solvente. Os dados de densidade são mostrados na Tabela 9.

Figura 14 – Relação densidade x temperatura dos quatros DES sintetizados



Fonte: Autora (2023)

Como pode ser observado, a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura para os quatro DES. O DES CCAC apresentou a maior densidade, com máxima em 1,30 g/cm³ a 20 °C, e mínima em 1,27 g/cm³ a 70 °C. O CCAO também mostrou dados de densidade elevados, com máxima em 1,24 g/cm³ a 20 °C, e mínima em 1,21 g/cm³ a 70 °C. Essa alta densidade impacta diretamente na performance do solvente em processos de extração, pois dificulta a difusividade e a transferência de massa (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021). Outro estudo mostra valores de densidade similares aos obtidos nessa pesquisa para o CCAO (FLORINDO, 2014). Os DES CCGL e CCAL apresentaram os menores valores de densidade, com valor máximo de 1,19 g/cm³ e

1,17 g/cm³ a 20 °C, e mínima de 1,16 g/cm³ e 1,14 g/cm³ a 70 °C, respectivamente. A tendência de densidade pode então ser organizada na seguinte ordem: CCAL < CCGL < CCAO < CCAC, onde o último é o DES com maior densidade.

Tabela 9 - Densidades experimentais dos solventes eutéticos profundos (DES) na faixa de temperatura T = (20 a 70) °C ^a

T / °C	CCAL	CCGL	CCAO	CCAC
20	1,1689	1,1906	1,2409	1,2994
30	1,1624	1,1853	1,2337	1,2929
40	1,1562	1,1799	1,2264	1,2860
50	1,1499	1,1746	1,2194	1,2793
60	1,1435	1,1693	1,2123	1,2725
70	1,1372	1,1639	1,2065	1,2651

^a Incertezas padrão são (T) ± 0,005 °C, (ρ) ± 0,0005 g.cm⁻³

Fonte: Autora (2023)

Os parâmetros de ajuste das equações lineares ($d = a \cdot T + b$) correlacionando o efeito da temperatura sobre a densidade, obtidos pela análise de mínimos quadrados, estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo de densidade juntamente com os desvios da raiz quadrada média.

DES	a	b	RMSD	R ²
CCAL	- 0,0063	1,1752	1,1531	1,0000
CCAO	- 0,0069	1,2475	1,2233	0,9988
CCAC	- 0,0068	1,3065	1,2826	0,9997
CCGL	- 0,0053	1,1959	1,1773	1,0000

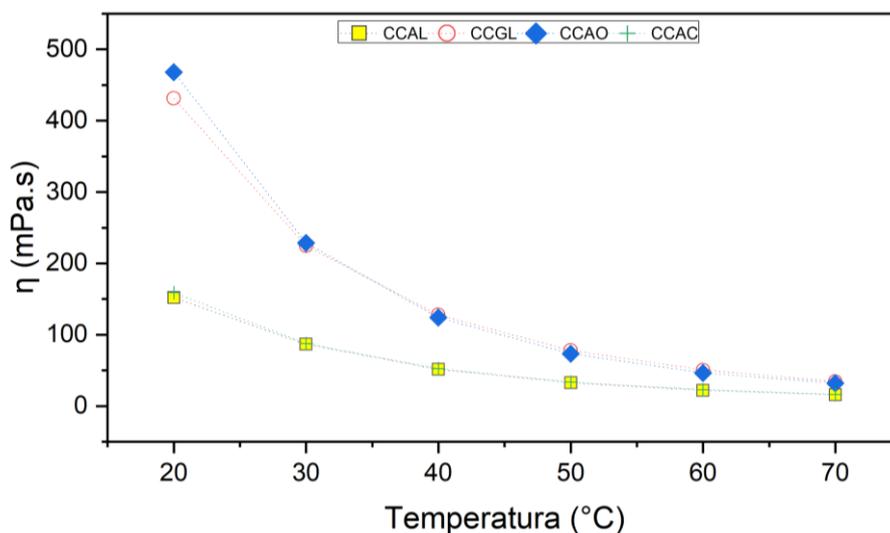
Fonte: Autora (2023)

A relação entre a densidade e a temperatura foi extremamente linear com um valor de R² entre 0,998 e 1,000 para todos os DES examinados.

4.2.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante para os DES, pois com ela avalia-se a resistência ao escoamento, e é um parâmetro diretamente relacionado às forças intermoleculares, também conhecida como força de Van der Waals. A Figura 15 e a Tabela 11 mostram a viscosidade dos quatro DES sintetizados. Com o aumento da temperatura a viscosidade diminui devido ao enfraquecimento gradual das ligações de hidrogênio durante o processo de aquecimento. Os DES CCAO e CCGL mostraram valores de viscosidade mais elevados e similares. A 20 °C e a 30 °C a viscosidade do CCAO é maior que a do CCGL. A partir de 40 °C o CCGL passa a ser mais viscoso que o CCAO em todas as temperaturas. Os DES CCAC e CCAL são menos viscosos e apresentam valores de viscosidade muito similares. O CCAC permanece sendo mais viscoso que o CCAL em todas as temperaturas, com uma diferença média de 0,7 mPa.s nas temperaturas de 30 °C a 70 °C.

Figura 15 – Relação viscosidade dinâmica x temperatura dos quatros DES sintetizados



Fonte: Autora (2023)

Tabela 11 - Viscosidades experimentais dos solventes eutéticos profundos (DES) na faixa de temperatura T = (20 a 70) °C ^a

T / °C	CCAL	CCGL	CCAO	CCAC
20	151,970	431,130	468,040	158,890
30	86,748	224,730	228,500	87,687
40	51,458	127,780	123,900	52,415
50	32,768	77,953	73,326	33,539
60	22,119	50,506	46,561	22,723
70	15,669	34,452	32,200	16,217

^a Incertezas padrão são (T) ± 0,005 °C, (ρ) ± 0,001 mPa.s

Fonte: Autora (2023)

Substâncias igualmente densas podem ter variações consideráveis de viscosidade. Isso pode ser observado com o DES CCAC que foi o solvente com maior densidade (Figura 14), e o segundo menor em viscosidade (Figura 15). Como já explanado, as forças intermoleculares influenciam fortemente a viscosidade. O DES CCAC foi o único preparado com água, o que pode ter enfraquecidos as ligações de hidrogênio, uma vez que a adição de água influencia as ligações intra e intermoleculares que estão por trás da rede supramolecular de DES (DAI et al., 2015). A tendência de viscosidade pode então ser organizada na seguinte ordem: CCAL < CCAC < CCGL < CCAO, onde o último é o DES com maior viscosidade.

Os resultados da viscosidade dinâmica foram ainda ajustados com a equação de Arrhenius:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{E_a}{R.T}}$$

Onde, η_{∞} é a viscosidade dinâmica infinita, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura em Kelvin. Os parâmetros de ajuste determinados a partir dos dados experimentais juntamente com os desvios da raiz quadrada média (RMSD) são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros de ajuste para a equação de Arrhenius para resultados de viscosidade dinâmica determinados dentro da faixa de temperatura $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$ e $P = 0,1 \text{ MPa}$.

DES	$\eta^\infty (\text{mPa}\cdot\text{s})$	$E_a (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	RMSD	R^2
CCAL	$2,32 \times 10^{-5}$	38,14	3,8734	0,9979
CCAO	$4,41 \times 10^{-5}$	44,83	4,7572	0,9952
CCAC	$2,37 \times 10^{-5}$	38,16	3,8994	0,9968
CCGL	$1,21 \times 10^{-5}$	42,22	4,7703	0,9974

Fonte: Autora (2023)

4.2.3 Teor de água no DES e Tensão Superficial

Dada a higroscopicidade de alguns DES, a absorção de água é inevitável (FLORINDO et al., 2014). Os DES CCAO, CCAL e CCGL apresentaram entre 2,75 - 8,65% de água (fração mássica), como mostra a Tabela 13. Vale lembrar que o único solvente produzido com água foi o CCAC, que passou por um longo processo de 8 horas de rotaevaporação, e apresentou uma porcentagem final de 8,65% de água remanescente. A presença da água em DES, apesar de não ser considerada uma impureza, deve ser analisada com atenção, pois impacta as propriedades físico-químicas dos solventes, tais como densidade, viscosidade, ponto de fusão e tensão superficial.

A Tabela 13 também mostra os resultados obtidos com a análise da tensão superficial em mN/m. A medição da tensão superficial é importante para entender a adequação de um determinado líquido em processos de transferência de massa, para deduzir a energia necessária para aumentar a área superficial do líquido, e interpretar a intensidade da força intermolecular (GHAEDI et al., 2017; SHAFIE; YUSOF; GAN, 2019). Na Figura 16 observa-se com mais detalhes a influência da temperatura nos dados de tensão superficial.

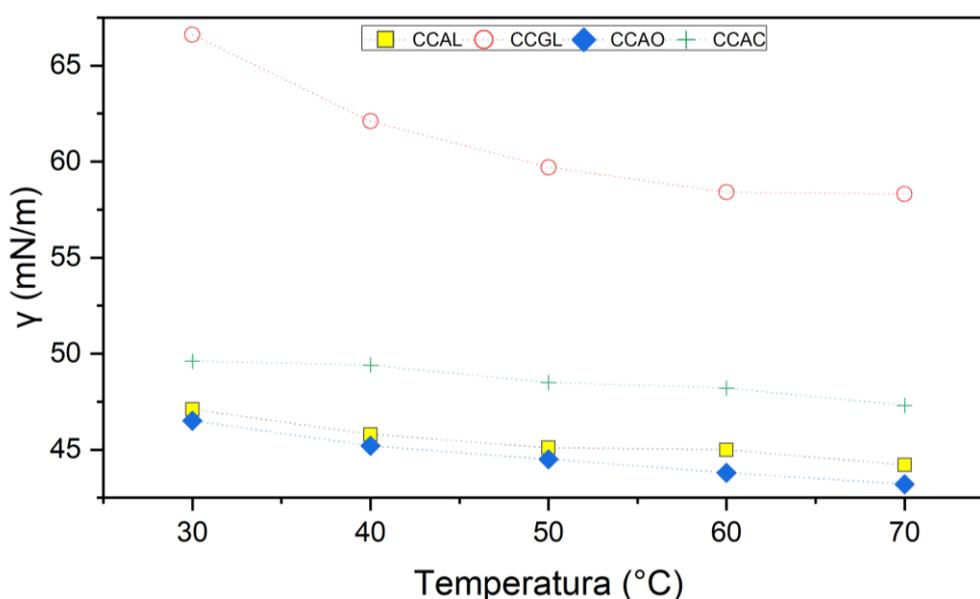
Tabela 13 – Teor de água nos DES (%) e tensão superficial em mN/m ^a

DES	Água (%)	Tensão superficial (mN/m)				
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
CCAL	3,94	47,1	45,8	45,1	45,0	44,2
CCAO	4,08	66,6	62,1	59,7	58,4	58,3
CCAC	8,65	46,5	45,2	44,5	43,8	43,2
CCGL	2,75	49,6	49,4	48,5	48,2	47,3

^a Incertezas padrão são (T) = 0,1 °C, (γ) = 0,001 mN/m

Fonte: Autora (2023)

Figura 16 – Tensão superficial (mN/m) dos DES em função da temperatura



Fonte: Autora (2023)

A tendência de tensão superficial pode então ser organizada na seguinte ordem: CCAL < CCAC < CCGL < CCAO, onde o último é o DES com maior tensão superficial. Apesar dos poucos dados de literatura disponíveis sobre a tensão superficial dos DES, Chen e colaboradores (2019) relataram a tensão superficial de 50 DES, dos quais dois possuem constituições similares aos desenvolvidos nessa pesquisa e os resultados foram comparados na Tabela 14. Os resultados obtidos para o CCAL apresentaram uma baixa variância, enquanto os de CCGL mostraram diferenças consideráveis. Não foram encontrados dados de literatura para os DES CCAC e CCAO.

Tabela 14 – Comparação dos resultados de tensão superficial obtido com os dados disponíveis obtidos por Chen e colaboradores (2019) ^a

DES	Razão Molar	Temperatura (°C)	γ mN.m ⁻¹ (Este trabalho)	γ mN.m ⁻¹ Chen et al (2019)	Diferença mN.m ⁻¹
CCAL	1:2	30	47,1	47,1	0
		40	45,8	46,5	- 0,7
		50	45,0	45,1	- 0,1
		60	44,1	44,1	0
CCGL	1:2	30	49,6	57,7	- 8,1
		40	49,4	57,3	- 7,9
		50	48,5	56,7	- 8,2
		60	48,2	55,7	- 7,5

^a Incertezas padrão são (T) = 0,1 °C, (γ) = 0,001 mN/m

Fonte: Autora (2023)

A diferença dos resultados de tensão superficial para o DES CCGL pode estar relacionada com a quantidade de água nas misturas. Outros estudos apresentaram resultados similares aos de Chen e colaboradores (2019), para DES diluídos em água. Por exemplo, Aravena e colaboradores (2022) reportaram valores de $\gamma = 64,9$ mN/m a 40 °C, e Chanioti e Tzia (2018) com valores de $\gamma = 56,12$ mN/m a 40 °C, com um DES CCGL diluído em 20 % de água (v/v) (ARAVENA et al., 2022; CHANIOTI, TZIA, 2018). Chen e colaboradores (2019) não citam o percentual de água remanescente em suas misturas. A presença de água no meio pode reduzir ou aumentar a tensão superficial. Devido a elevada tensão superficial da água (72,8 mN/m), o DES diluído pode apresentar valores mais elevados do que os DES puros. No entanto, quando a água é adicionada em grandes quantidades, também pode reduzir a tensão superficial devido à quebra das ligações de hidrogênio. (ARAVENA et al., 2022).

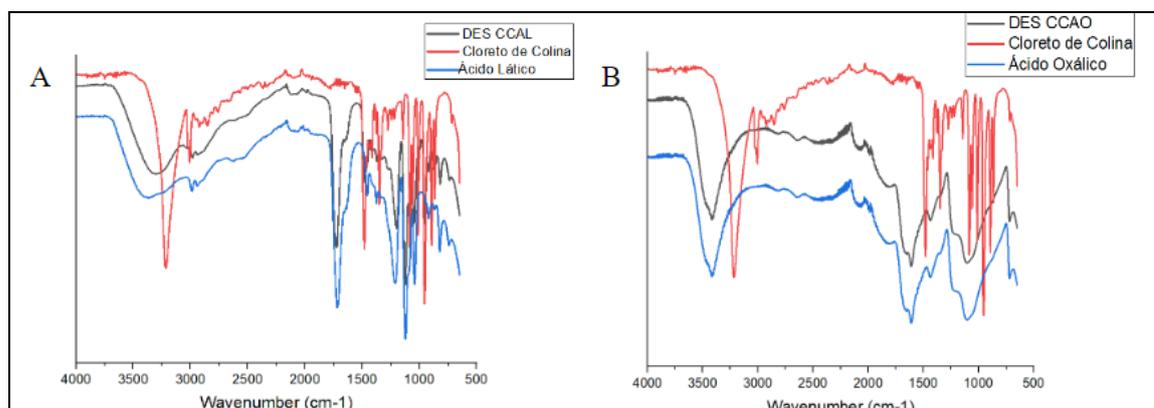
4.2.4 FTIR

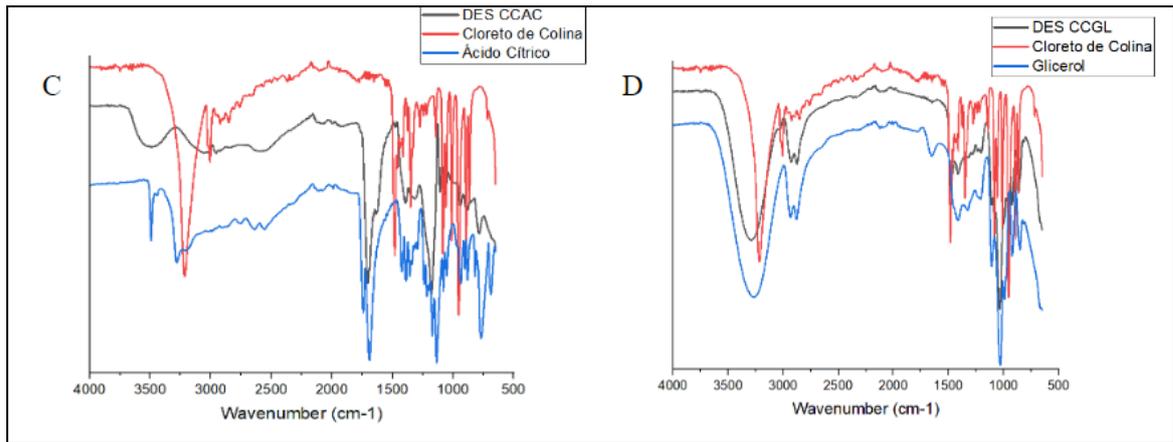
Os espectros FTIR dos DES e o de seus constituintes são apresentados na Figura 20. É possível observar que os espectros dos DES se assemelham mais aos dos HBD, com apenas pequenos deslocamentos de absorbância devido a mistura com o cloreto de colina. Os espectros de FTIR obtidos foram similares aos de outros

estudos que, além do FTIR também analisaram o ponto de congelamento para determinação dos DES CCGL (ALOMAR et al., 2016) e CCAL (RASHID et al., 2022). Para os DES CCAO e CCAC os espectros obtidos foram similares aos de Yang e colaboradores e o de Patil e Rathod (YANG et al., 2022; PATIL; RATHOD, 2022), e os pontos de congelamento foram determinados por Abbott e colaboradores (ABBOTT et al., 2004).

A identificação dos números de onda para todos os DES é mostrada na Figura 17. As absorvâncias identificadas entre $3496\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de ligações simples de estiramento O-H o que denota a presença efetiva de água no meio (SAHA; DEY; CHAKRABORTY, 2019). Como pode ser visto na Figura 18, as vibrações de alongamento do grupo funcional O-H dos DES são menos intensos do que os dos HBD, mostrando que o grupo funcional participa da formação da interação de ligação de hidrogênio entre os ânions do cloreto de colina (BANJARE et al., 2020). As duas absorvâncias fracas correspondentes às bandas de alongamento C-H ocorreram em $2657\text{-}2553\text{ cm}^{-1}$ (ALOMAR et al., 2016; ZHANG et al., 2020). A absorvância de baixa intensidade em $1725\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$, podem ser associadas ao alongamento C=O, devido à presença de grupos de ácido carboxílico. Para o DES CCGL, a absorvância em 1479 cm^{-1} mostra uma flexão H, alongamento C-C + outras vibrações em 1032 cm^{-1} (BANJARE et al., 2018).

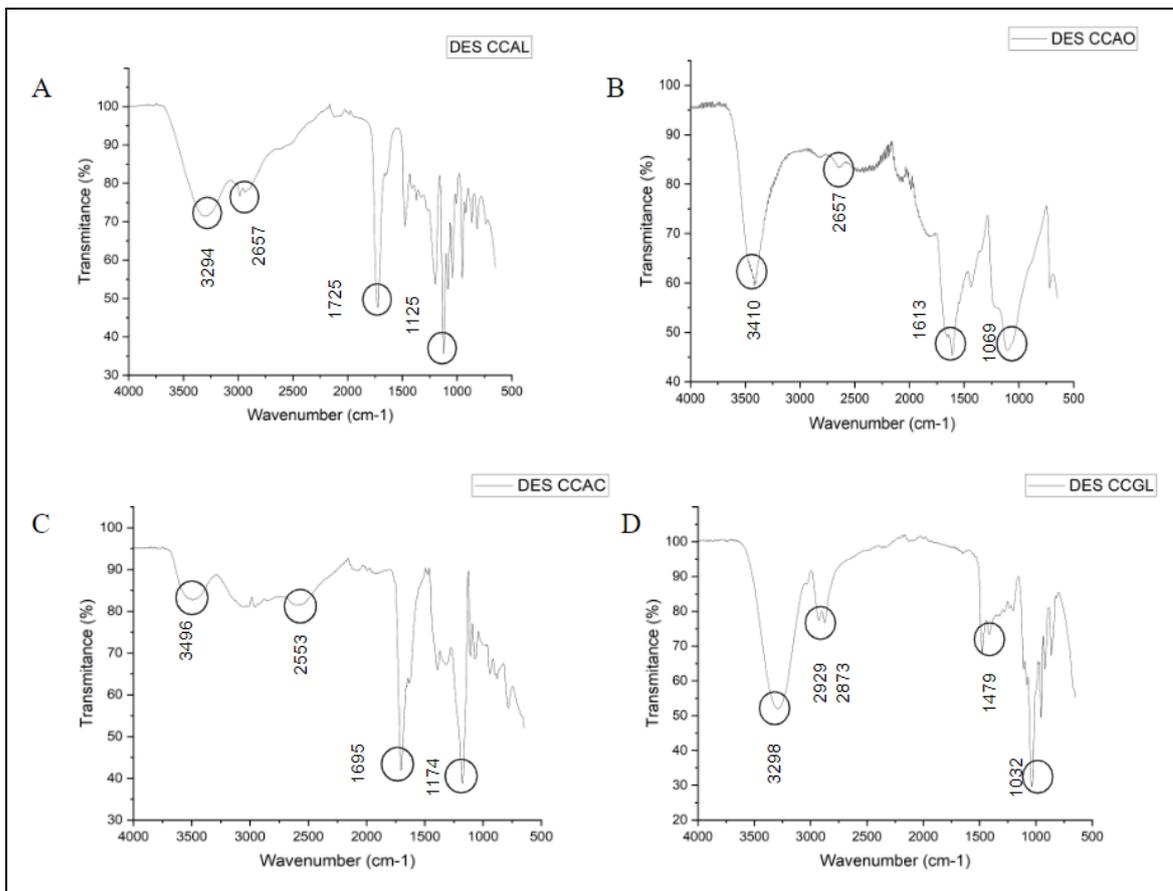
Figura 17 – FTIR dos quatros DES e seus constituintes: a) DES CCAL; b) DES CCAO; c) DES CCAC; d) DES CCGL.





Fonte: Autora (2023)

Figura 18 – Identificação das absorvâncias do FTIR dos DES: a) DES CCAL; b) DES CCAO; c) DES CCAC; d) DES CCGL



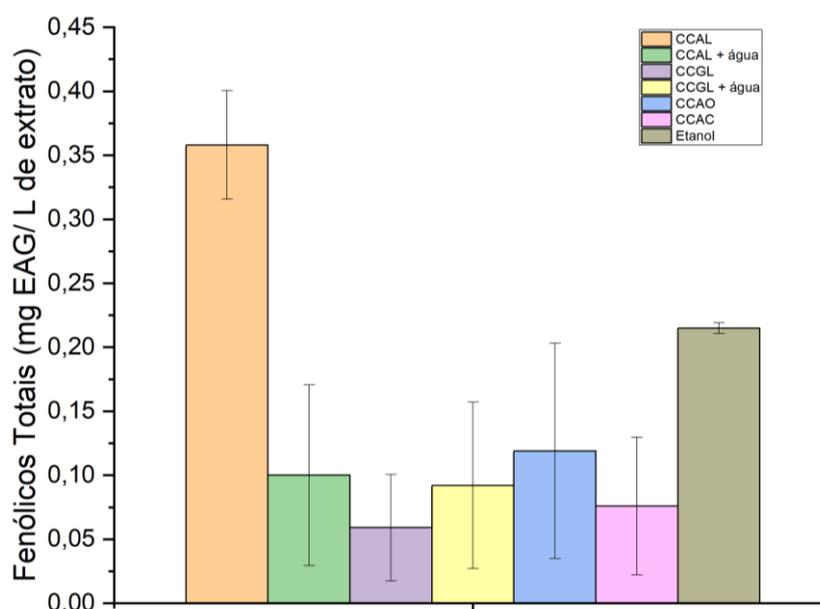
Fonte: Autora (2023)

4.3 Extração e análise de fenólicos totais

4.3.1 Seleção dos DES

A seleção do DES com maior capacidade de extração foi feita a partir das análises de CFT. A extração assistida por ultrassom de ponteira foi realizada a uma temperatura de 30 °C por 10 minutos em uma proporção 1:10 (p/v). O etanol foi usado como solvente base para comparação da eficiência da extração. Os resultados são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Conteúdo de fenólico total dos extratos de bagaço malte obtidos a partir dos DES e suas misturas com água.



Fonte: Autora (2023)

Como pode ser observado, o CFT variou de 0,201 a 0,014 mg EAG L⁻¹, na ordem de CCAL > Etanol > CCAO > (CCAL + água) > (CCGL + água) > CCAC > CCGL. Os DES CCAL e CCAO foram selecionados de acordo com os melhores resultados obtidos. Em geral, observou-se maior capacidade de extração de compostos fenólicos para os ácidos carboxílicos do que para o poliálcool (CCGL), o que difere dos resultados apresentados em outro estudo onde o CCGL foi mais eficiente em extrair fenólicos totais do BM (LÓPEZ-LINARES et al., 2021).

A adição de água para o CCGL proporcionou um melhor rendimento de

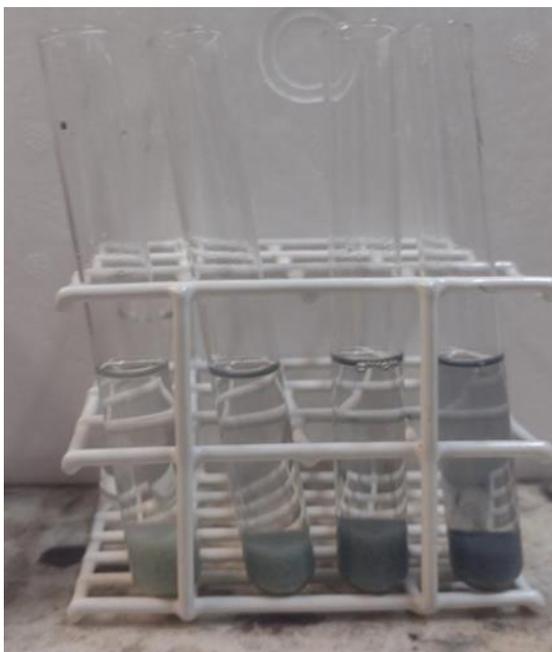
extração, provavelmente por favorecer a redução da viscosidade e consequentemente a transferência de massa. Em outros estudos o CCGL com diferentes proporções de água também mostraram rendimentos de fenólicos totais mais eficazes (FRAIGE et al., 2018; GAO et al., 2020).

Para o CCAL a adição de água não teve a mesma eficácia, pois reduziu em 27% o potencial de extração. Esse decréscimo pode estar relacionado ao aumento da polaridade do DES que é desfavorável para a extração de fenólicos (MARTINOVIĆ et al., 2022). Além disso, a análise da efetividade da adição de água em processos de extração devem ser analisadas de forma gradual para indicar de forma precisa qual porcentagem de água aumenta o potencial de extração de um determinado DES.

Durante a preparação das amostras para análise de CFT foi observado a formação de um precipitado azul intenso (Figura 20) que é um forte indicativo da presença de fenólicos. Com isso, é possível concluir que nem todos os fenólicos presentes no extrato foram quantificados, uma vez que uma parte considerável precipitou e apenas a parte líquida foi analisada seguindo o método de Folin-Ciocalteu. Alguns ajustes no método espectrofotométrico foram testados como, a substituição da água pelo etanol durante a preparação das amostras, mas não houve mudanças na formação do precipitado. Devido a limitação de equipamentos, outras técnicas mais avançadas para determinação de fenólicos não foram empregadas. Os desvios apresentados na Figura 19 se referem a variações de leitura, devido a formação de precipitado na cubeta usada para análise.

Para entender o que poderia estar ocasionando a precipitação, o sobrenadante de cada extrato de DES e do Etanol foram analisados por cromatografia gasosa acoplado à espectroscopia de massas (CGMS). Foi constatado a presença de açúcares e óleos em grande quantidade, denotando a necessidade de retirar esses interferentes para uma análise mais precisa de CFT.

Figura 20 – Precipitado formado durante as etapas de preparação da amostra pelo método de Folin-Ciocalteu.



Da esquerda para a direita: CCAC, CCGL, CCAL e CCAO.

Fonte: Autora (2023)

4.3.2 Determinação das melhores condições de extração

Após a extração com o ultrassom de ponteira foi iniciado um processo de extração seriada usando o banho ultrassônico. A primeira série de extração teve a finalidade remover os açúcares e óleos do BM, empregando etanol e hexano no processo. Essa etapa foi necessária para aumentar a eficiência da extração de fenólicos totais com a remoção de compostos indesejados, e reduzir a quantidade de precipitado formado durante a análise dos extratos. A segunda série teve como objetivo extrair fenólicos totais com a variação de tempo e temperatura, para determinação das melhores condições de extração. Os DES CCAL e CCAO foram usados nessa etapa por terem apresentado resultados mais satisfatórios na extração com o ultrassom de ponteira.

A primeira extração foi realizada a 30 °C por 30 minutos em um banho ultrassônico, conforme detalhado na Figura 10. A segunda extração foi realizada com os DES, no banho de ultrassom, seguindo a combinação Etanol → CCAL, Hexano → CCAL, Etanol → CCAO, Hexano → CCAO, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

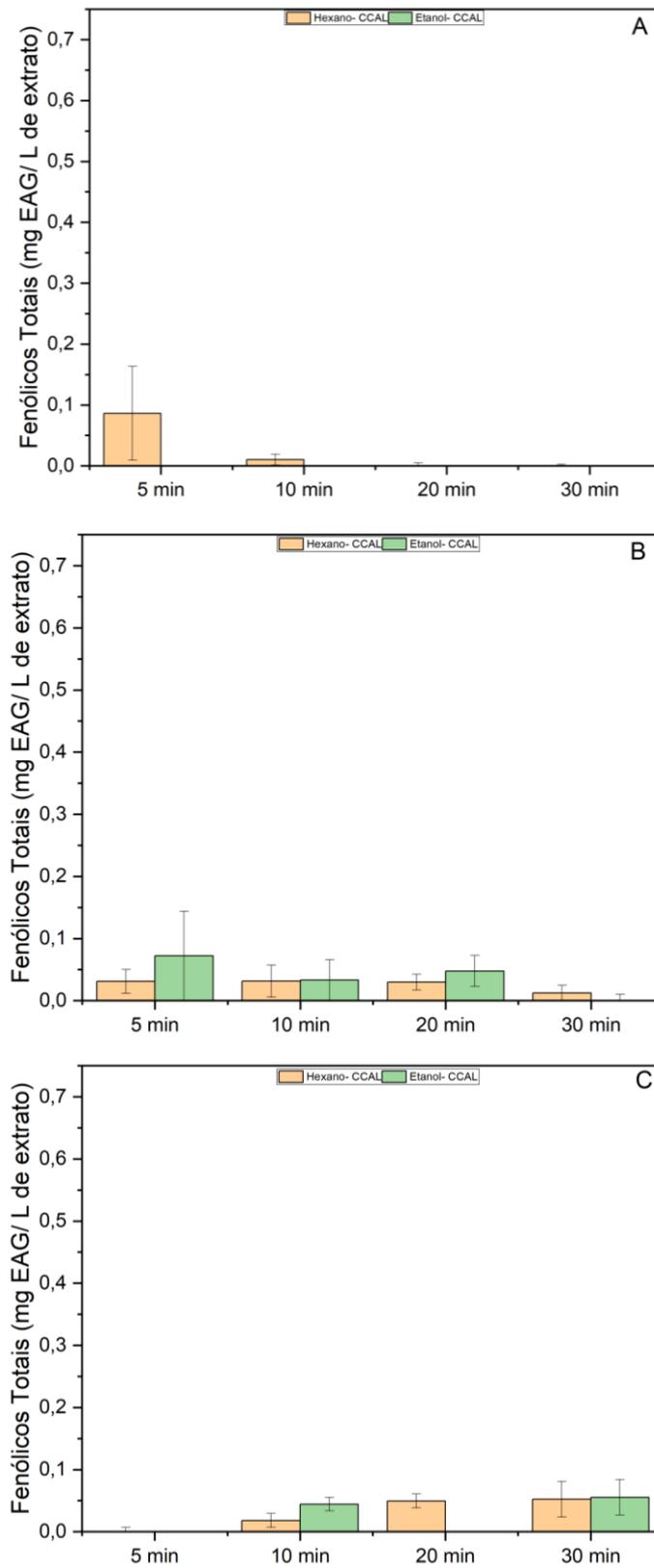
A Figura 21 mostra os CFT dos extratos de bagaço de malte obtidos com os sistemas Etanol → CCAL e Hexano → CCAL. Na temperatura de 30 °C (Figura 21a), o melhor resultado é observado com 5 minutos de extração para a combinação Hexano → CCAL com 0,086 mg EAG L⁻¹ de BM. A eficiência de extração para o mesmo sistema reduz 88% a 10 minutos, e não apresentou valores de extração a 20 e a 30 minutos. A combinação Etanol → CCAL não apresentou resultados para CFT a 30 °C. Isso pode ter ocorrido porque uma parte dos fenólicos foi extraído pelo etanol na primeira série de extração, e porque a viscosidade do DES CCAL a 30 °C (86,75 mPa.s) pode ter limitado a transferência de massa. Dificilmente houve degradação dos compostos a essa temperatura, pois a 40°C e a 50°C, esse mesmo sistema apresenta alguns valores de CFT.

A 40 °C (Figura 21b), os resultados de CFT para Hexano → CCAL manteve-se até os 20 minutos com 0,031 ± 1 mg EAG L⁻¹ de BM, reduzindo apenas a 30 minutos. Com isso pode-se concluir que aumentar o tempo de extração para esse sistema não é efetivo para obtenção de melhores resultados. Para a combinação Etanol → CCAL o melhor resultado foi a 5 minutos, com 0,072 mg EAG L⁻¹ de BM. A 10 e a 20 minutos a um decréscimo na extração de CFT, indicando a degradação dos fenólicos presentes no extrato. A 30 minutos não são apresentados valores de extração. Logo, o melhor tempo de extração para ambos os sistemas é de 5 minutos.

A 50 °C (Figura 21c), nenhuma combinação apresentou resultados a 5 minutos. E os melhores resultados foram obtidos com o sistema Etanol → CCAL a 10 e a 30 minutos com 0,044 mg EAG L⁻¹ de BM e 0,055 mg EAG L⁻¹ de BM respectivamente. Para o sistema Hexano → CCAL, a eficiência de extração de CFT aumentou ao decorrer do tempo, com melhor resultado em 30 minutos com 0,052 mg EAG L⁻¹ de BM.

Em resumo, o melhor resultado para o sistema Etanol → CCAL foi a 40 °C e 5 minutos, e para o sistema Hexano → CCAL 50 °C e 30 minutos.

Figura 21 – CFT do bagaço malte após extração seriada: Etanol → CCAL e Hexano → CCAL a 30 °C, 40 °C e 50 °C



Fonte: Autora (2023)

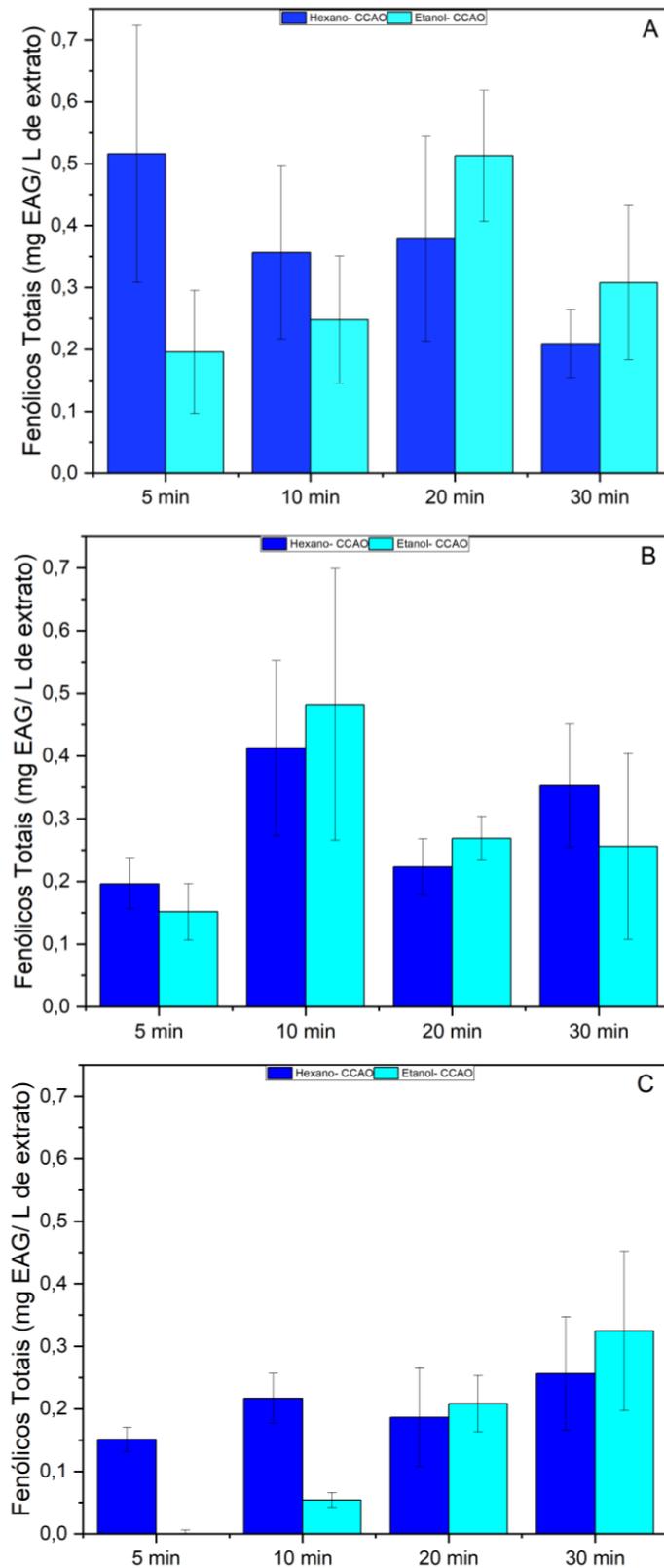
A Figura 22 mostra os resultados obtidos com os sistemas Etanol → CCAO e Hexano → CCAO em diferentes temperaturas. O sistema Hexano → CCAO a 30 °C (Figura 22a) apresentou melhor resultado em 5 minutos com 0,516 mg EAG L⁻¹ de BM, e reduzindo gradativamente ao longo do tempo. Outros estudos mostraram a mesma relação de maior eficiência de extração em menor tempo (BUBALO et al., 2016; ZHOU et al., 2018). O sistema Etanol → CCAO alcançou a maior eficiência em 20 minutos, com 0,513 mg EAG L⁻¹ de BM, passando a reduzir a 30 minutos.

A 40 °C (Figura 22b), a melhor condição de extração para ambos os sistemas foi observada em 10 minutos, com 0,413 mg EAG L⁻¹ de BM para Hexano → CCAO e 0,482 mg EAG L⁻¹ de BM para Etanol → CCAO.

Na temperatura de 50 °C (Figura 22c), o melhor resultado foi identificado em 30 minutos para ambos os sistemas, com 0,256 mg EAG L⁻¹ de BM para Hexano → CCAO e 0,325 mg EAG L⁻¹ de BM para Etanol → CCAO. Quando comparado com os resultados obtidos a 30 °C e a 40 °C, observa-se que o aumento da temperatura não proporcionou melhores rendimentos de CFT. Temperaturas mais elevadas favorecem a difusividade, reduzem a viscosidades e tensão superficial dos DES e melhoram a liberação de fenólicos (CHANIOTI et al., 2016; HUANG et al., 2017), mas para os sistemas avaliados, em limites superiores a 40 °C ocorre a decomposição e a perda de estabilidade dos CFT. Algumas substâncias sensíveis ou instáveis podem ser degradadas em temperaturas mais elevadas.

Comparando os dados obtidos entre DES CCAL e DES CCAO (Figura 23), os maiores valores de extração foram obtidos a 30 °C e a 40 °C, com exceção do sistema Hexano → CCAL, que apresentou um melhor resultado a 50 °C com 0,052 mg EAG L⁻¹. O sistema Etanol → CCAL mostrou melhor rendimento de CFT a 40 °C com 5 minutos de extração, com 0,072 mg EAG L⁻¹. Para os sistemas Etanol → CCAO e Hexano → CCAO os maiores rendimentos foram a 30 °C com 0,513 mg EAG L⁻¹ e 0,413 mg EAG L⁻¹ respectivamente. Mesmo com uma alta viscosidade, o DES CCAO apresentou melhor resultado em temperaturas mais brandas. Em geral, a extração seriada realizada com hexano foi mais efetiva para ambos os sistemas, provavelmente por remover menos fenólicos que o etanol na primeira série. Todas as análises foram feitas em triplicatas, e apresentaram variações significativas. O valor médio das triplicatas e o desvio padrão estão detalhados na Tabela A1.

Figura 22 – CFT do bagaço malte após extração seriada: Etanol → CCAO e Hexano → CCAO a 30 °C, 40 °C e 50 °C



Fonte: Autora 2023

Tabela 15 - Resultados de fenólicos totais obtidos em cada sistema de extração
(média e desvio padrão)

Rendimento da extração em CFT (média ± DP) / (mg EAG. L⁻¹)				
Sistema de Extração	Etanol → CCAL	Hexano → CCAL	Etanol → CCAO	Hexano → CCAO
5 min 30 °C	0,000	0,086 ± 0,133	0,196 ± 0,172	0,516 ± 0,359
10 min 30 °C	0,000	0,010 ± 0,015	0,248 ± 0,178	0,356 ± 0,241
20 min 30 °C	0,000	0,005 ± 0,008	0,513 ± 0,184	0,378 ± 0,286
30 min 30 °C	0,000	0,003 ± 0,004	0,308 ± 0,215	0,209 ± 0,096
5 min 40 °C	0,072 ± 0,124	0,031 ± 0,033	0,151 ± 0,078	0,196 ± 0,070
10 min 40 °C	0,033 ± 0,057	0,031 ± 0,045	0,482 ± 0,375	0,413 ± 0,242
20 min 40 °C	0,048 ± 0,042	0,030 ± 0,022	0,269 ± 0,061	0,223 ± 0,078
30 min 40 °C	0,010 ± 0,017	0,012 ± 0,021	0,256 ± 0,257	0,353 ± 0,170
5 min 50 °C	0,000	0,007 ± 0,012	0,006 ± 0,011	0,151 ± 0,036
10 min 50 °C	0,044 ± 0,018	0,018 ± 0,019	0,054 ± 0,020	0,217 ± 0,070
20 min 50 °C	0,000	0,049 ± 0,019	0,208 ± 0,078	0,186 ± 0,136
30 min 50 °C	0,055 ± 0,049	0,052 ± 0,049	0,325 ± 0,221	0,256 ± 0,156

Fonte: Autora (2023)

5 CONCLUSÃO

Quatro Solventes Eutéticos Profundo (DES) foram usados para a extração de compostos fenólicos do Bagaço de Malte (BM). Duas técnicas de ultrassom foram empregadas para otimizar o processo de extração. Dada a necessidade de remover possíveis interferentes da amostra de BM, uma extração seriada foi empregada com o uso do etanol e hexano como primeiro solvente. Os sistemas Hexano – CCAO e Etanol – CCAO apresentaram melhor desempenho para a extração dos compostos fenólicos do BM em comparação com a extração simples realizada no ultrassom de ponteira. As misturas de DES com 25% de água (v/v) não favoreceu maior rendimento de CFT.

Os resultados desse estudo mostram que o bagaço de malte é um resíduo com potencial de reciclagem, e que pode ser inserido como matéria-prima para alguns processos industriais. Tanto os açúcares quanto os fenólicos presentes no BM podem ser usados para obtenção de produtos de valor agregado.

Mais estudos são necessários para determinar as condições ótimas de extração, incluindo o uso de um DES de baixa viscosidade para ser usado como primeiro solvente na extração seriada, a variação soluto/solvente, relação água/DES. Também se sugere a utilização da cromatografia líquida de alta eficiência para determinação dos fenólicos totais, uma vez que o método espectrofotométrico utilizando o reagente Folin-Ciocalteu apresentou limitações devido a formação de precipitado.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, Andrew P.; BOOTHBY, David; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K.. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: \therefore versatile alternatives to ionic liquids. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 126, n. 29, p. 9142-9147, 1 jul. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja048266j>.
- ABBOTT, Andrew P.; HARRIS, Robert C.; RYDER, Karl S.; D'AGOSTINO, Carmine; GLADDEN, Lynn F.; MANTLE, Mick D.. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. **Green Chem.**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 82-90, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00395f>.
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond. Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 43, n. 11, p. 3447-3452, 1 maio 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic049931s>.
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K.; TAMBYRAJAH, Vasuki. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. see <http://dx.doi.org/10.1039/b210714g>. **Chemical Communications**, [S.L.], n. 1, p. 70-71, 26 nov. 2002. Royal Society of Chemistry (RSC).
- ABBOTT, Andrew P.; AL-BARZINJY, Azeez A.; ABBOTT, Paul D.; FRISCH, Gero; HARRIS, Robert C.; HARTLEY, Jennifer; RYDER, Karl S.. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl₃·6H₂O and urea. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 16, n. 19, p. 9047, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00057a>.
- ABBOTT, Andrew P.; BARRON, John C.; RYDER, Karl S.; WILSON, David. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. **Chemistry - A European Journal**, [S.L.], v. 13, n. 22, p. 6495-6501, 27 jul. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200601738>.
- ABRANCHES, Dinis O.; MARTINS, Mónia A. R.; SILVA, Liliana P.; SCHAEFFER, Nicolas; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João A. P.. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type v des. **Chemical Communications**, [S.L.], v. 55, n. 69, p. 10253-10256, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9cc04846d>.
- ABRANCHES, Dinis O.; COUTINHO, João A.P.. Type V deep eutectic solvents: design and applications. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 35, p. 100612, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100612>.
- ACHKAR, Tracy El; GREIGE-GERGES, Hélène; FOURMENTIN, Sophie. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 3397-3408, 20 abr. 2021. Springer Science and Business Media

LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>.

ADEWUYI, Adewale. Underutilized Lignocellulosic Waste as Sources of Feedstock for Biofuel Production in Developing Countries. **Frontiers In Energy Research**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 327-345, 17 fev. 2022. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2022.741570>.

ALMEIDA, Aline de Rosa. **Compostos bioativos do bagaço de malte**: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Fenólicos, Capacidade Antioxidante In Vitro e Atividade Antibacteriana, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/35738>. Acesso em: 25 jan. 2023.

ALMEIDA, Francisca Diva Lima; CAVALCANTE, Rosane Souza; CULLEN, Patrick J.; FRIAS, Jesus Maria; BOURKE, Paula; FERNANDES, Fabiano A.N.; RODRIGUES, Sueli. Effects of atmospheric cold plasma and ozone on prebiotic orange juice. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [S.L.], v. 32, p. 127-135, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2015.09.001>.

ALOMAR, Mohamed Khalid; HAYYAN, Maan; ALSAADI, Mohammed Abdulhakim; AKIB, Shatirah; HAYYAN, Adeeb; HASHIM, Mohd Ali. Glycerol-based deep eutectic solvents: physical properties. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 215, p. 98-103, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.11.032>.

ALVAREZ-GUZMÁN, Cecilia L.; LACUEVA, Sergio Cisneros-De; BALDERAS-HERNÁNDEZ, Victor E.; SMOLIŃSKI, Adam; LEÓN-RODRÍGUEZ, Antonio de. Biohydrogen production from cheese whey powder by *Enterobacter asburiae*: effect of operating conditions on hydrogen yield and chemometric study of the fermentative metabolites. **Energy Reports**, [S.L.], v. 6, p. 1170-1180, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egyr.2020.04.038>.

ANAL, Anil Kumar.; PANESAR, Parmjit. S. Valorization of Agro-Industrial Byproducts. **Boca Raton: CRC Press**, 2022.

ANH, Mai Nguyen Tram; VAN HUNG, Pham; PHI, Nguyen Thi Lan. Optimized Conditions for Flavonoid Extraction from Pomelo Peel Byproducts under Enzyme- and Ultrasound-Assisted Extraction Using Response Surface Methodology. **Journal Of Food Quality**, [S.L.], v. 2021, p. 1-10, 15 jan. 2021. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2021/6666381>

ARAVENA, Cristian; LEE, Dongwook; PARK, Jinwon; YOO, Yunsung. Characteristics of Deep eutectic solvents for CO₂ capture with Hydro effects for improvement of mass transfer. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 111, p. 337-345, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2022.04.015>.

ARNOSO, Bernardo Junqueira de Moraes; COSTA, Giselle França da; SCHMIDT, Betina. Biodisponibilidade e classificação de compostos fenólicos. **Nutrição Brasil**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 39-48, 4 ago. 2019. Convergences Editorial. <http://dx.doi.org/10.33233/nb.v18i1.1432>.

AZAIZEH, Hassan; TAYEH, Hiba N. Abu; SCHNEIDER, Roland; KLONKLAEW, Augchararat; VENUS, Joachim. Production of Lactic Acid from Carob, Banana and Sugarcane Lignocellulose Biomass. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 13, p. 2956, 27 jun. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25132956>.

BAJKACZ, Sylwia; ADAMEK, Jakub. Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products. **Talanta**, [S.L.], v. 168, p. 329-335, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.065>.

BANJARE, Ramesh Kumar; BANJARE, Manoj Kumar; BEHERA, Kamalakanta; PANDEY, Siddharth; GHOSH, Kallol K.. Micellization Behavior of Conventional Cationic Surfactants within Glycerol-Based Deep Eutectic Solvent. **Acs Omega**, [S.L.], v. 5, n. 31, p. 19350-19362, 27 jul. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00866>.

BHATIA, Shashi Kant; JAGTAP, Sujit Sadashiv; BEDEKAR, Ashwini Ashok; BHATIA, Ravi Kant; PATEL, Anil Kumar; PANT, Deepak; BANU, J. Rajesh; RAO, Christopher V.; KIM, Yun-Gon; YANG, Yung-Hun. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 300, p. 122724, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>.

BOO, Yong Chool. P-Coumaric Acid as An Active Ingredient in Cosmetics: a review focusing on its antimelanogenic effects. **Antioxidants**, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 275, 4 ago. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox8080275>.

BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA No 65, DE 10 DE DEZEMBRO DE 2019 - DOU - Imprensa Nacional. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-65-de-10-de-dezembro-de-2019-232666262>>. Acesso em: 29 jan. 2023

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Mercado cervejeiro cresce no Brasil e aumenta interesse pela produção nacional de lúpulo e cevada. Brasília, DF: Mapa, 2021. Disponível em: Acesso em: 29 jan. 2023

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário da Cerveja 2021. Brasília, DF: Mapa, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-da-cerveja-2021.pdf>>. Acesso em: 21 mai. 2023

BROOKS, Neil R.; SCHALTIN, Stijn; VAN HECKE, Kristof; VAN MEERVELT, Luc; BINNEMANS, Koen; FRANSAER, Jan. Copper(I)-Containing Ionic Liquids for High-Rate Electrodeposition. **Chemistry - A European Journal**, [S.L.], v. 17, n. 18, p. 5054-5059, 17 mar. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201003209>

BUBALO, Marina Cvjetko; ĆURKO, Natka; TOMAŠEVIĆ, Marina; GANIĆ, Karin Kovačević; REDOVNIKVIĆ, Ivana Radojčić. Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 200, p. 159-166, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.040>.

CAMPOS, Lenon Moraes. et al. Extração de polifenóis de bagaço de cerveja tipo pilsen. In: SALÃO INTEGRADO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 9., 2019, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: Salão Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2019. p. 866-869.

CARVALHEIRO, F. Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 91, n. 1, p. 93-100, jan. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(03\)00148-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(03)00148-2).

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; LOPES, S.; PARAJÓ, J.C.; PEREIRA, H.; GÓRIO, F.M.. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 40, n. 3-4, p. 1215-1223, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.015>.

CASTANHO, Maria Natália. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada**. 2020. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/12817>. Acesso em: 06 fev. 2023.

CASTRO, Luiz Eduardo Nochi; MEURER, Fabio; COLPINI, Leda Maria Saragiotto. Estudo da aplicação de bagaço de malte como adsorvente para remoção de óleo lubrificante em meio aquoso / Study of the application of brewers' spent grains as an adsorbent for the removal of lubricating oil in an aqueous medium. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 7, n. 12, p. 120522-120527, 29 dez. 2021. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n12-698>.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. PIB Agro CEPEA-USP /CNA, jan/set 2021. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 29 jan. 2022. USDA (2017)

CHANIOTI, Sofia; TZIA, Constantina. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [S.L.], v. 48, p. 228-239, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2018.07.001>.

CHEN, Yu; CHEN, Wenjun; FU, Li; YANG, Yingze; WANG, Yaqing; HU, Xiaohong; WANG, Fangen; MU, Tiancheng. Surface Tension of 50 Deep Eutectic Solvents: effect of hydrogen-bonding donors, hydrogen-bonding acceptors, other solvents, and temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 58, n. 28, p. 12741-12750, 24 jun. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00867>.

CHIKEZIE, Paul C.; IBEGBULEM, Chiedozi O.; MBAGWU, Ferdinand N.. Bioactive Principles from Medicinal Plants. **Research Journal Of Phytochemistry**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 88-115, 1 mar. 2015. Science Alert. <http://dx.doi.org/10.3923/rjphyto.2015.88.115>.

CHOI, Young Hae; VAN SPRONSEN, Jaap; DAI, Yuntao; VERBERNE, Marianne;

HOLLMANN, Frank; ARENDS, Isabel W.C.e.; WITKAMP, Geert-Jan; VERPOORTE, Robert. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? **Plant Physiology**, [S.L.], v. 156, n. 4, p. 1701-1705, 1 ago. 2011. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1104/pp.111.178426>.

CONTERATTO, Caroline. **Perspectivas epistemológicas do conceito de biorrefinaria para o desenvolvimento da bioeconomia no Brasil**. 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronegócio, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/232282>. Acesso em: 21 fev. 2023.

CORDEIRO, Luana Gomes. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/4012/1/arquivototal.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2023.

DAI, Yuntao; VAN SPRONSEN, Jaap; WITKAMP, Geert-Jan; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 766, p. 61-68, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>.

DAI, Yuntao; WITKAMP, Geert-Jan; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 187, p. 14-19, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.123>.

ALMEIDA, Milla Araújo de; COATTI, Luiza; GHANI, Yussra Abdul; COLOMBO, Renata. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico / Development of activated carbon from sugarcane bagasse and its application in organic acid adsorption. **Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 2955-2965, 12 jul. 2021. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv4n3-015>.

DE LAROSA, Laura A.; MORENO-ESCAMILLA, Jesús Omar; RODRIGO-GARCÍA, Joaquín; ALVAREZ-PARRILLA, Emilio. Phenolic Compounds. **Postharvest Physiology And Biochemistry Of Fruits And Vegetables**, [S.L.], p. 253-271, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-813278-4.00012-9>.

DIAZ, Ana Belen; BLANDINO, Ana. Value-Added Products from Agro-Food Residues. **Foods**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 766, 7 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/foods11050766>.

DILLMANN, Leandro. **Estudos preliminares de extração e verificação da atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte**. 2018. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/13243/1/atividadeantioxidanteextratoba>

gacomalte.pdf. Acesso em: 12 dez. 2022.

FAO. Desperdício de alimentos tem consequências no clima, na água, na terra e na biodiversidade. Disponível em: <http://www.fao.org.br/dacatb.asp>. Acesso em: 20 out. 2021

FERREIRA, Ludmilla Janne Carvalho. **Extração de proteínas e compostos fenólicos do resíduo do processamento de óleo de milho**. 2019. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Mina, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26724>. Acesso em: 20 dez. 2022.

FIGUEIREDO, Helena Rodrigues; CARVALHO, Viviel Rodrigo J.. Alimentos funcionais: Compostos bioativos e seus efeitos benéficos à saúde. In: 9º CONGRESSO PÓS-GRADUAÇÃO UNIS, 9., 2015, Minas Gerais. **Anais [...]**. Minas Gerais: Fundação de Ensino e Pesquisa do Sul de Minas, 2015. p. 1-17.

FLORINDO, C.; OLIVEIRA, F. S.; REBELO, L. P. N.; FERNANDES, Ana M.; MARRUCHO, I. M.. Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 2416-2425, 11 set. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/sc500439w>.

FLORINDO, Catarina; BRANCO, Luís C.; MARRUCHO, Isabel M.. Quest for Green-Solvent Design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents. **Chemsuschem**, [S.L.], v. 12, n. 8, p. 1549-1559, 8 abr. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201900147>.

FRAIGE, Karina; ARRUA, R. Dario; SUTTON, Adam T.; FUNARI, Cristiano Soleo; CAVALHEIRO, Alberto José; HILDER, Emily F.; BOLZANI, Vanderlan da Silva. Using natural deep eutectic solvents for the extraction of metabolites in *Byrsonima intermedia* leaves. **Journal Of Separation Science**, [S.L.], v. 42, n. 2, p. 591-597, 30 nov. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201800905>.

FREITAS, Lucas Cantão; BARBOSA, Jhonatas Rodrigues; COSTA, Ana Laura Caldas da; BEZERRA, Fernanda Wariss Figueiredo; PINTO, Rafael Henrique Holanda; CARVALHO JUNIOR, Raul Nunes de. From waste to sustainable industry: how can agro-industrial wastes help in the development of new products?. **Resources, Conservation And Recycling**, [S.L.], v. 169, p. 105466, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105466>.

FU, Xizhe; WANG, Di; BELWAL, Tarun; XU, Yanqun; LI, Li; LUO, Zisheng. Sonication-synergistic natural deep eutectic solvent as a green and efficient approach for extraction of phenolic compounds from peels of *Carya cathayensis* Sarg. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 355, p. 129577, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129577>.

GAO, Ming-Zhu; CUI, Qi; WANG, Li-Tao; MENG, Yao; YU, Lian; LI, Yan-Yan; FU, Yu-Jie. A green and integrated strategy for enhanced phenolic compounds extraction from mulberry (*Morus alba* L.) leaves by deep eutectic solvent. **Microchemical**

Journal, [S.L.], v. 154, p. 104598, maio 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2020.104598>.

GHAEDI, Hosein; AYOUB, Muhammad; SUFIAN, Suriati; SHARIFF, Azmi Mohd; LAL, Bhajan. The study on temperature dependence of viscosity and surface tension of several Phosphonium-based deep eutectic solvents. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 241, p. 500-510, set. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.024>.

GOMEZ, Federico J. V.; ESPINO, Magdalena; FERNÁNDEZ, María A.; SILVA, María F.. A Greener Approach to Prepare Natural Deep Eutectic Solvents. **Chemistryselect**, [S.L.], v. 3, n. 22, p. 6122-6125, 11 jun. 2018. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/slct.201800713>.

GONÇALVES, Leandro Marques. **Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com bagaço de malte e argila organofílica**. 2021. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021. Disponível em:
<https://www.bdttd.uerj.br:8443/handle/1/16499>. Acesso em: 22 abr. 2023.

GRANDE, Salvador Carlos. **ESTUDO DA EXTRAÇÃO DAS PROTEÍNAS DOS FARELOS DE OLEAGINOSAS ATRAVÉS DE MÉTODOS QUÍMICO E ENZIMÁTICO**. 2017. 352 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. Disponível em:
<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-AN5Q3W>. Acesso em: 16 mar. 2023.

GUTIÉRREZ, María C.; FERRER, María L.; MATEO, C. Reyes; MONTE, Francisco del. Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures. **Langmuir**, [S.L.], v. 25, n. 10, p. 5509-5515, 23 abr. 2009. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/la900552b>.

GUTIÉRREZ, María C.; FERRER, María L.; YUSTE, Luís; ROJO, Fernando; DEL MONTE, Francisco. Bacteria Incorporation in Deep-eutectic Solvents through Freeze-Drying. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 49, n. 12, p. 2158-2162, 15 mar. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905212>.

HAGHBAKHS, Reza; TAHERZADEH, Mehrdad; DUARTE, Ana Rita C.; RAEISSI, Sona. A general model for the surface tensions of deep eutectic solvents. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 307, p. 112972, jun. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112972>.

HELENO, Sandrina A.; MARTINS, Anabela; QUEIROZ, Maria João R.P.; FERREIRA, Isabel C.F.R.. Bioactivity of phenolic acids: metabolites versus parent compounds. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 173, p. 501-513, abr. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.057>.

HIKMAWANTI, Ni Putu Ermi; RAMADON, Delly; JANTAN, Ibrahim; MUN'IM, Abdul. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES): phytochemical extraction performance enhancer for pharmaceutical and nutraceutical product development. **Plants**, [S.L.], v.

10, n. 10, p. 2091, 1 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/plants10102091>.

HSIU, Shu-I; HUANG, Jing-Fang; SUN, I-Wen; YUAN, Cheng-Hui; SHIEA, Jantaie. Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 47, n. 27, p. 4367-4372, out. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00509-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00509-1).

HUANG, Jie; GUO, Xiuyun; XU, Tianyi; FAN, Lanyan; ZHOU, Xinpeng; WU, Shihua. Ionic deep eutectic solvents for the extraction and separation of natural products. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1598, p. 1-19, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.046>.

HUANG, Yao; FENG, Fang; JIANG, Jie; QIAO, Ying; WU, Tao; VOGLMEIR, Josef; CHEN, Zhi-Gang. Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 221, p. 1400-1405, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.013>.

HUGHES, Greg. **Cerveja Feita em Casa: Tudo Sobre os Ingredientes, os Equipamentos e as Técnicas para Produzir a Bebida em Vários Estilos**. São Paulo: Publifolha, 2014.

IEA Bioenergy - Task42, 2019 | Biorefining in a Circular Economy. Disponível em: <<http://task42.ieabioenergy.com>>. Acesso em: 28 fev. 2023.

IKRAM, S. et al. Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 10, p. 2232–2242, 1 out. 2017.

KALAJAHI, Seyedeh Elham Mousavi; ALIZADEH, Ainaz; HAMISHEHKAR, Hamed; ALMASI, Hadi; ASEFI, Narmela. Orange Juice Processing Waste as a Biopolymer Base for Biodegradable Film Formation Reinforced with Cellulose Nanofiber and Activated with Nettle Essential Oil. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 258-269, 2 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-021-02195-2>.

KUBASKI, Luana; ITO, Paula Bauto. **DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BATATA E CERVEJA**. 2017. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16567/1/PG_COENQ_2017_2_19.pdf. Acesso em: 15 abr. 2023.

KUMAR-BANJARE, Manoj; BEHERA, Kamalakanta; SATNAMI, Manmohan L.; PANDEY, Siddharth; GHOSH, Kallol K.. Self-assembly of a short-chain ionic liquid within deep eutectic solvents. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 8, n. 15, p. 7969-7979, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra13557b>.

KUIAVSKI, Maria Paula; BEZERRA, José Raniere Mazile Vidal; TEIXEIRA, Ângela Moraes; RIGO, Maurício. ELABORAÇÃO DE PÃES COM ADIÇÃO DE FARINHA DO BAGAÇO DE MALTE. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 6, n. 7, p. 53208-53221, 2020. Brazilian Journal of Development. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n7-823>.

LI, Dan; RUI, Yi-Xin; GUO, Shi-Duo; LUAN, Fei; LIU, Rong; ZENG, Nan. Ferulic acid: a review of its pharmacology, pharmacokinetics and derivatives. **Life Sciences**, [S.L.], v. 284, p. 119921, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2021.119921>.

LINHARES, Luiz do Lago **Avaliação do potencial de aproveitamento do bagaço de malte cervejeiro para obtenção de xarope de glicose**. 2018. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/potencial-de-aproveitamento-do-bagaco-de-malte-cervejeiro-para-obtencao-de-xarope-de-glicose.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2023.

LIU, Xiaoping; ZHAI, Yunbo; XU, Zhixiang; ZHU, Yun; ZHOU, Yin; WANG, Zhexian; LIU, Liming; REN, Wanying; XIE, Yu; LI, Caiting. The novel application of type II deep eutectic solvents (DES) for sludge dewatering. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 306, p. 122714, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122714>.

LÓPEZ-LINARES, Juan C; CAMPILLO, Víctor; COCA, Mónica; LUCAS, Susana; GARCÍA-CUBERO, María T. Microwave-assisted deep eutectic solvent extraction of phenolic compounds from brewer's spent grain. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 96, n. 2, p. 481-490, 24 set. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6565>.

LYNCH, Kieran M.; STEFFEN, Eric J.; ARENDT, Elke K.. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. **Journal Of The Institute Of Brewing**, [S.L.], v. 122, n. 4, p. 553-568, out. 2016. The Institute of Brewing & Distilling. <http://dx.doi.org/10.1002/jib.363>.

MAFRA, Gabriela Porpino. **Análise Físico-química de Cerveja American Lager Maturada com Pimenta Rosa (Aroeira)**. 2018. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/38840>. Acesso em: 26 abr. 2023.

MAIA, Ingrid da Costa. **Avaliação de compostos bioativos de bagaço de malte de cervejaria artesanal e a influência da fermentação em estado sólido**. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio-bc.unirio.br:8080/xmlui/handle/unirio/13112?show=full>. Acesso em: 12 nov. 2022.

MAMEDE, Maria Eugênia de Oliveira; PASTORE, Gláucia Maria. COMPOSTOS FENÓLICOS DO VINHO: estrutura e ação antioxidante. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [S.L.], v. 22, n. 2, 31 dez. 2004. Universidade Federal do Parana. <http://dx.doi.org/10.5380/cep.v22i2.1192>.

MARTINS, Mônia A. R.; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João A. P.. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal Of Solution Chemistry**, [S.L.], v. 48, n. 7, p. 962-982, 4 ago. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10953-018-0793-1>.

MARTINOVIĆ, Milica; KRGOVIĆ, Nemanja; NEŽIĆ, Ivana; ŠUGIĆ, Ana; TADIĆ, Vanja Milija. Conventional vs. Green Extraction Using Natural Deep Eutectic Solvents—Differences in the Composition of Soluble Unbound Phenolic Compounds and Antioxidant Activity. **Antioxidants**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 2295, 20 nov. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox11112295>.

MASSARDI, Matheus Moreira; MASSINI, Rodrigo Manhães Motta; SILVA, Deusanilde de Jesus. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE MALTE E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR AGREGADO. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 0083-0091, 27 fev. 2020. Universidade Federal de Vicosa. <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl6iss1pp0083-0091>.

MURADOR, Daniella C; MESQUITA, Leonardo M de Souza; VANNUCHI, Nicholas; BRAGA, Anna Rafaela C; ROSSO, Veridiana V de. Bioavailability and biological effects of bioactive compounds extracted with natural deep eutectic solvents and ionic liquids: advantages over conventional organic solvents. **Current Opinion In Food Science**, [S.L.], v. 26, p. 25-34, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2019.03.002>.

MUSSATTO, Solange I. Bagaço de cerveja: uma matéria-prima valiosa para aplicações industriais. **J. Sci. Agrícola Alimentar**. p. 1264-1275, 2014.

MUSSATTO, Solange I; ROBERTO, Inês C. Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 85, n. 14, p. 2453-2460, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2276>.

ONU. Organização das Nações Unidas. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. 2015. Disponível em: Acesso em 01.nov.2017.

PACHÓN, Elia Ruiz; MANDADE, Prasad; GNANSOUNOU, Edgard. Conversion of vine shoots into bioethanol and chemicals: prospective lca of biorefinery concept. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 303, p. 122946, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122946>.

PATIL, Sujata S.; RATHOD, Virendra K.. Extraction and purification of curcuminoids from *Curcuma longa* using microwave assisted deep eutectic solvent based system and cost estimation. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 126, p. 61-71, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2022.11.010>.

PAZZINATO, Karolina; CARDOSO, Camila Kellen de Souza. Efeitos dos flavonoides do cacau na prevenção e no tratamento de doenças cardiovasculares: uma revisão de literatura. **Revista de Ciências Médicas**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 85, 29 nov. 2019. Cadernos de Fe e Cultura, Oculum Ensaios, Reflexao, Revista de Ciencias Medicas e Revista de Educacao da PUC-Campinas. <http://dx.doi.org/10.24220/2318-0897v28n2a4457>.

PINTO, Guilherme Henrique Alves. **Avaliação da secagem convectiva de resíduos da indústria cervejeira**. 2021. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/12477>. Acesso em: 05 abr. 2023

PIOTKA-WASYLKA, Justyna; LAGUARDIA, Miguel de; ANDRUCH, Vasil; VILKOVÁ, Mária. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: similarities and differences. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 159, p. 105539, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2020.105539>.

RASHID, Rubiya; WANI, Sajad Mohd; MANZOOR, Shaziya; MASOODI, F.A.; DAR, Mohd Masarat. Green extraction of bioactive compounds from apple pomace by ultrasound assisted natural deep eutectic solvent extraction: optimisation, comparison and bioactivity. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 398, p. 133871, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133871>.

RASHID, Shahidah Nusailah; HIZADDIN, Hanee F.; HAYYAN, Adeeb; HASIKIN, Khairunnisa; ABDULRAZAK, Sarah; MOKHTAR, Mohd Istajib; AZIZAN, Muhammad Mokhzaini. Deep eutectic solvents for the removal of lead contaminants in mangrove soil. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 107264, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2022.107264>.

REIS, Sofia F.; COELHO, Elisabete; COIMBRA, Manuel A.; ABU-GHANNAM, Nissreen. Improved efficiency of brewer's spent grain arabinoxylans by ultrasound-assisted extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 24, p. 155-164, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.010>.

ROCHA, Brunno Carvalho. **Avaliação da termoestabilidade e das condições de extração das amilases produzidas por *aspergillus sp.* FSDE16 em bagaço de malte**. 2019. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/15613>. Acesso em: 23 out. 2021.

ROZAS, Sara; BENITO, Cristina; ALCALDE, Rafael; ATILHAN, Mert; APARICIO, Santiago. Insights on the water effect on deep eutectic solvents properties and structuring: the archetypical case of choline chloride + ethylene glycol. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 344, p. 117717, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117717>.

SAHA, Suman Kumar; DEY, Suhrita; CHAKRABORTY, Runu. Effect of choline chloride-oxalic acid based deep eutectic solvent on the ultrasonic assisted extraction of polyphenols from Aegle marmelos. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 287, p. 110956, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110956>.

SANTANA, Ana P.R.; MORA-VARGAS, Jorge A.; GUIMARÃES, Taciana G.s.; AMARAL, Clarice D.B.; OLIVEIRA, Andrea; GONZALEZ, Mario H.. Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal**

Of Molecular Liquids, [S.L.], v. 293, p. 111452, nov. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111452>.

SANTOS, B. Duarte Araujo., ORSOLIN, P. Capelari., LAHLOU, B. Najat Boechat (2018). Avaliação do potencial anticarcinogênico do extrato aquoso de romã (*punica granatum* L.) por meio do teste para detecção de clones de tumores epiteliais (warts) em *drosophila melanogaster*. **Revista Saúde.Com**, 14(1).

SANTOS, Lisa Sousa Cerqueira; MOTA, Paula de Sousa Cunha; REBOUÇAS, Sandini da Silva; NASCIMENTO, Madson Moreira; SANTOS, Aldenor Gomes. Produção e caracterização física e química do bioetanol a partir de resíduos de biomassa da banana *Musa acuminata*, laranja *Citrus sinensis* e maracujá *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, [S.L.], v. 7, n. 16, p. 525-535, 2020. *Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade*. [http://dx.doi.org/10.21438/rbgas\(2020\)071605](http://dx.doi.org/10.21438/rbgas(2020)071605).

SARAIVA, Bianka Rocha; VITAL, Ana Carolina Pelaes; ANJO, Fernando Antônio; CESARO, Elisângela de; MATUMOTO-PINTRO, Paula Toshimi. Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana. **Pubsaúde**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-10, 2018. Editora MV Valero. <http://dx.doi.org/10.31533/pubsaude1.a007>.

SARAIVA, Bianka Rocha; AGUSTINHO, Bruna Calvo; VITAL, Ana Carolina Pelaes; STAUB, Lidiane; PINTRO, Paula Toshimi Matumoto. Effect of brewing waste (malt bagasse) addition on the physicochemical properties of hamburgers. **Journal Of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 43, n. 10, p. 1-10, 31 jul. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.14135>.

SHAFIE, Muhammad Hakim; YUSOF, Rizana; GAN, Chee-Yuen. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 288, p. 111081, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111081>.

SILVA, Carolline Cruz da; MENEZES, Bruna dos Santos; LEITE, Juliana Gomes Barreto Souza; ASSIS, Fábila Giovana do Val de; LEAL, Patrícia Lopes. Utilização do bagaço de malte da indústria cervejeira como substrato para produção de pectinase por cogumelos / Utilization of beer spent grain from the brewing industry as substrate for mushroom pectinase production. **Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 5042-5060, 14 out. 2021. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv4n4-017>

SILVA, Débora Cosse; SOUSA, Wmairete Pereira Evangelista de; COSTA, Débora de Alencar Franco. Componentes fitoquímicos e evidências da eficácia antibacteriana dos extratos da folha de *Terminalia catappa* contra cepas de *Staphylococcus aureus*. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e89691110465, 6 dez. 2020.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, Joseph A.. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal Of Enology**

And Viticulture, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965. American Society for Enology and Viticulture. <http://dx.doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>.

SITZE, Melissa S.; SCHREITER, Eric R.; PATTERSON, Eric V.; FREEMAN, R. Griffith. Ionic Liquids Based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman Scattering and ab Initio Calculations. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 40, n. 10, p. 2298-2304, 3 abr. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic001042r>.

SKENDI, Adriana; HARASYM, Joanna; GALANAKIS, Charis M.. Recovery of high added-value compounds from brewing and distillate processing by-products. **Sustainable Recovery And Reutilization Of Cereal Processing By-Products**, [S.L.], p. 189-225, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102162-0.00007-1>.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S.. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 10 out. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr300162p>.

SOUZA, A. L.; SILVA, M. B. P.; DERNER, R. B.; MENDES, M. F.. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS BIOATIVOS A PARTIR DE BIOMASSA MICROALGAL USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, [S.L.], p. 15840-15847, fev. 2015. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1593-18515-153227>.

TANG, Baokun; ROW, Kyung Ho. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, [S.L.], v. 144, n. 10, p. 1427-1454, 22 ago. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-013-1050-3>.

TOMBINI, Caroline., GODOY, Janayne Sander, MELLO, Josiane Maria Muneron, MACHADO JUNIOR, Francisco Roberto da Silva, LAJÚS, Cristiano Reschke, COSTELLA, Marcelo Fabiano, DALCANTON, Franciele (2022). Análise da gestão do resíduo bagaço de malte em cervejarias da região oeste e extremo oeste do estado de Santa Catarina. *Conjecturas*, 22(8), 560–580. Recuperado de <https://conjecturas.org/index.php/edicoes/article/view/1089>.

VICTOR, Mauricio; LEITE, Juliana; RAMOS, Gabriel; DAVID, Jorge; CARDOSO, Klauber. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA EM AULAS DE GRADUAÇÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL: extração de flavonoides a partir de resíduos de cascas de frutas cítricas. **Química Nova**, [S.L.], p. 1-10, dez. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170609>.

VILAS-BOAS, Ana A.; PINTADO, Manuela; OLIVEIRA, Ana L. S.. Natural Bioactive Compounds from Food Waste: toxicity and safety concerns. **Foods**, [S.L.], v. 10, n. 7, p. 1564, 6 jul. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/foods10071564>.

WANG, Peiyi; TIAN, Baoming; GE, Zhiwei; FENG, Jicai; WANG, Jian; YANG, Kai; SUN, Peilong; CAI, Ming. Ultrasound and deep eutectic solvent as green extraction technology for recovery of phenolic compounds from *Dendrobium officinale*

leaves. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 128, p. 1-11, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2023.02.018>.

WANG, Xinsheng; WU, Yanfang; LI, Jie; WANG, Aoxiang; LI, Guangyao; REN, Xueli; YIN, Weiping. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of echinacoside and oleuropein from *Syringa pubescens* Turcz. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 151, p. 112442, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112442>.

WANG, Jianlong; YIN, Yanan. Biohydrogen Production from Organic Wastes. **Green Energy And Technology**, [S.L.], p. 1-433, 2017. Springer Singapore. <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-4675-9>.

WISCHRAL, Daiana; ARIAS, Johanna Méndez; MODESTO, Luiz Felipe; PASSOS, Douglas de França; PEREIRA, Nei. Lactic acid production from sugarcane bagasse hydrolysates by *Lactobacillus pentosus*: integrating xylose and glucose fermentation. **Biotechnology Progress**, [S.L.], v. 35, n. 1, p. 2718, 9 out. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/btpr.2718>.

WOJEICCHOWSKI, José Pedro; MARQUES, Caroline; IGARASHI-MAFRA, Luciana; COUTINHO, João A.P.; MAFRA, Marcos R.. Extraction of phenolic compounds from rosemary using choline chloride – based Deep Eutectic Solvents. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 258, p. 117975, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117975>.

WU, Lingfeng; LI, Lei; CHEN, Shengjie; WANG, Lu; LIN, Xue. Deep eutectic solvent-based ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from *Moringa oleifera* L. leaves: optimization, comparison and antioxidant activity. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 247, p. 117014, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117014>.

WU, Lingfeng; CHEN, Zhaonan; LI, Songjie; WANG, Lu; ZHANG, Jiachao. Eco-friendly and high-efficient extraction of natural antioxidants from *Polygonum aviculare* leaves using tailor-made deep eutectic solvents as extractants. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 262, p. 118339, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118339>.

XU, Huanfei; PENG, Jianjun; KONG, Yi; LIU, Yaoze; SU, Zhenning; LI, Bin; SONG, Xiaoming; LIU, Shiwei; TIAN, Wende. Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 310, p. 123416, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123416>.

XU, Wei-Guo; LÜ, Xing-Mei; ZHANG, Qing-Guo; GUI, Jin-Song; YANG, Jia-Zhen. Studies on the Thermodynamic Properties of the Ionic Liquid BMIGaCl₄. **Chinese Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 331-335, mar. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.200690063>.

XUE, Hongkun; TAN, Jiaqi; LI, Qian; TANG, Jintian; CAI, Xu. Optimization Ultrasound-Assisted Deep Eutectic Solvent Extraction of Anthocyanins from

Raspberry Using Response Surface Methodology Coupled with Genetic Algorithm. **Foods**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 1409, 4 out. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/foods9101409>.

YANG, Jia-Zhen; TIAN, Peng; HE, Ling-Ling; XU, Wei-Guo. Studies on room temperature ionic liquid InCl₃–EMIC. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 204, n. 2, p. 295-302, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-3812\(02\)00265-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-3812(02)00265-0).

YAZICI, Sercan Ozbek; OZMEN, İsmail. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from Capparis Ovata var canescens fruit using deep eutectic solvents. **Journal Of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 1-10, 13 jan. 2022. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.16286>.

ZHANG, Qinghua; VIGIER, Karine de Oliveira; ROYER, Sébastien; JÉRÔME, François. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 41, n. 21, p. 7108, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35178a>.

ZHANG, Heng; LANG, Jinyan; LAN, Ping; YANG, Hongyan; LU, Junliang; WANG, Zhe. Study on the Dissolution Mechanism of Cellulose by ChCl-Based Deep Eutectic Solvents. **Materials**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 278, 8 jan. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13020278>.

ZHAO, Xue; LIU, Ziwei; LIU, Hao; GUO, Ju; LONG, Sihui. Hybrid molecules based on caffeic acid as potential therapeutics: a focused review. **European Journal Of Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 243, p. 114745, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114745>.

ZHENG, Bailiang; YUAN, Yuan; XIANG, Jinle; JIN, Wengang; JOHNSON, Joel B.; LI, Zhenzhen; WANG, Chunqing; LUO, Denglin. Green extraction of phenolic compounds from foxtail millet bran by ultrasonic-assisted deep eutectic solvent extraction: optimization, comparison and bioactivities. **Lwt**, [S.L.], v. 154, p. 112740, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112740>.

ZHOU, Pengfei; WANG, Xuping; LIU, Pengzhan; HUANG, Jing; WANG, Chen; PAN, Mushui; KUANG, Zheshi. Enhanced phenolic compounds extraction from Morus alba L. leaves by deep eutectic solvents combined with ultrasonic-assisted extraction. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 120, p. 147-154, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.071>.