

Solventes Eutéticos Profundos (DES): Históricos, Propriedades e Aplicações

Marcos R. Mafra

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Paraná



Sumário

1 Contexto

- Compostos Bioativos: Características e Desafios
- Processos de ESP de Compostos Bioativos
- Solventes Verdes
- Líquidos Iônicos

2 Solventes Eutéticos Profundos (DES)

- A Origem

- Características estruturais
- Síntese dos DES
- Propriedades físico-químicas dos DES
- Aplicações dos DES

3 Experiência do Grupo

- DES-based ATPS
- DES-based Extraction
- Projeto DES - Novo Ciclo

4 Equipe DES - LATOS

Compostos Bioativos

*São compostos fitoquímicos encontrados em alimentos capazes de modular o processo metabólico, resultando na promoção de benefícios à saúde*¹

¹C. M. Galanakis. *Nutraceutical and Functional Food Components: Effects of innovative processing Techniques*. 2017.

Compostos Bioativos

São compostos fitoquímicos encontrados em alimentos capazes de modular o processo metabólico, resultando na promoção de benefícios à saúde ¹

atualmente o seu consumo está relacionado à uma vida mais saudável!

¹C. M. Galanakis. *Nutraceutical and Functional Food Components: Effects of Innovative Processing Techniques*. 2017.

Compostos Bioativos



Compostos Bioativos



Compostos Fenólicos

Compostos Bioativos

Carotenóides

Compostos Fenólicos



Óleos Essenciais

Compostos Bioativos

Carotenóides

Compostos Fenólicos



Vitaminas

Óleos Essenciais

Compostos Bioativos

Carotenóides

Compostos Fenólicos



Vitaminas

Óleos Essenciais

Ácidos Graxos Essenciais

Compostos Bioativos

Carotenóides

Compostos Fenólicos



Vitaminas

Óleos Essenciais

Ácidos Graxos Essenciais

todos essenciais a uma vida saudável!

Entretanto, compostos bioativos são como flores ...

Entretanto, compostos bioativos são como flores ...



in natura
(úteis e atraentes)

Entretanto, compostos bioativos são como flores ...



in natura
(úteis e atraentes)



mal processados
(sem utilidade e desagradáveis)

Entretanto, compostos bioativos são como flores ...



in natura
(úteis e atraentes)



mal processados
(sem utilidade e desagradáveis)

Portanto, é necessário processá-las
sem modificar as suas propriedades bioativas

Se na vida cotidiana o consumo de *TODOS* esses alimentos diariamente é inviável ...



Se na vida cotidiana o consumo de *TODOS* esses alimentos diariamente é inviável ...

... a solução é *ENRIQUECER* os alimentos processados



Não se deve esquecer que ...

Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Não se deve esquecer que ...



Portanto, é necessário ...

Portanto, é necessário ...

Extrair

Portanto, é necessário ...

Extrair

Separar

Portanto, é necessário ...

Extrair

Separar

Purificar

Portanto, é necessário ...

Extrair

Separar

Purificar

→ **Compostos bioativos**

Portanto, é necessário ...

Extrair

Separar

Purificar

→ Compostos bioativos

De forma segura e eficiente!

Portanto, é necessário ...

Extrair

Separar

→ **Compostos bioativos**

Purificar

De forma segura e eficiente!



DESAFIO!!!

Métodos convencionais

- Maceração e *Soxhlet*
- Extração por destilação à vapor
- Extração com solventes
- Extração por prensagem

Métodos não convencionais

- Extração com pulso elétrico
- *Ultrasound-Assisted Extraction (UAE)*
- *Microwave-Assisted Extraction (MAE)*
- Extração empregando fluidos pressurizados
 - Extração com fluido supercrítico (SFE)
 - Extração com água subcrítica (SWE)

Métodos convencionais

- Maceração e *Soxhlet*
- Extração por destilação à vapor
- Extração com solventes
- Extração por prensagem

Métodos não convencionais

- Extração com pulso elétrico
- *Ultrasound-Assisted Extraction (UAE)*
- *Microwave-Assisted Extraction (MAE)*
- Extração empregando fluidos pressurizados
 - Extração com fluido supercrítico (SFE)
 - Extração com água subcrítica (SWE)

... em comum → **SOLVENTES**

Solventes Convencionais

Tóxicos

Não biocompatíveis

Não biodegradáveis

Solventes Convencionais

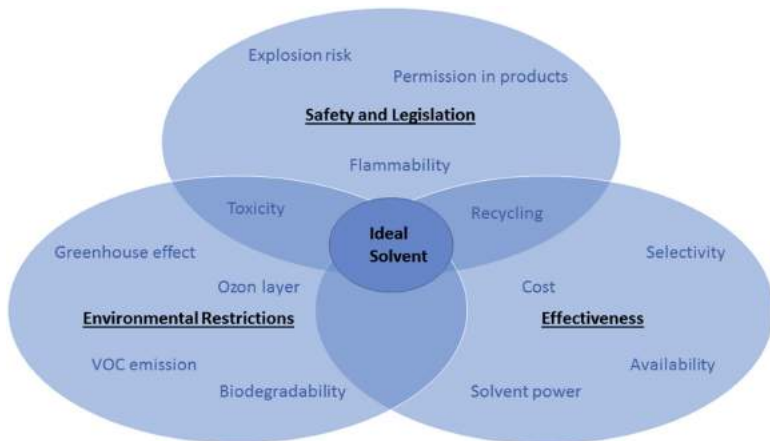
Tóxicos

Não biocompatíveis

Não biodegradáveis

Solventes Verdes...

Solventes verdes



a

^aK. Hackl, W. Kunz. *Some aspects of green solvents*. Comptes Rendus Chimie, (21), 572-580, 2018

Solventes verdes - Água

- Vantagens

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)
- Desvantagens

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)
- Desvantagens
 - Baixa temperatura de ebulição ...

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)
- Desvantagens
 - Baixa temperatura de ebulição ... pode ser contornado pelo uso com água subcrítica

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)
- Desvantagens
 - Baixa temperatura de ebulição ... pode ser contornado pelo uso com água subcrítica
 - Alta capacidade calorífica

Solventes verdes - Água

- Vantagens
 - Possibilita o ajuste do pH
 - Pode ser empregado em conjunto com sais e/ou polímeros em sistema de extração líquido-líquido (*Aqueous Two-Phase Systems, ATPS*)
- Desvantagens
 - Baixa temperatura de ebulição ... pode ser contornado pelo uso com água subcrítica
 - Alta capacidade calorífica
 - Solubilidade limitada

Outros Solventes verdes

- Dióxido de carbono supercrítico
- Derivados do glicerol
- Hidrótopos

Outros Solventes verdes

- Dióxido de carbono supercrítico
- Derivados do glicerol
- Hidrótopos

mas principalmente ...

Outros Solventes verdes

- Dióxido de carbono supercrítico
- Derivados do glicerol
- Hidrótopos

mas principalmente ...

- Líquidos iônicos

Outros Solventes verdes

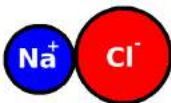
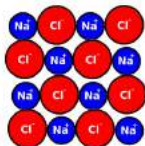
- Dióxido de carbono supercrítico
- Derivados do glicerol
- Hidrótopos

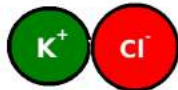
mas principalmente ...

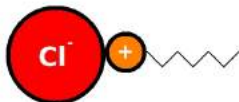
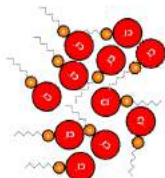
- Líquidos iônicos

- **Solventes Eutéticos Profundos** ^a

^aK. Hackl, W. Kunz. *Some aspects of green solvents*. Comptes Rendus Chimie, (21), 572-580, 2018

CÁTION**ÂNION****SAL****CRISTAL**

CÁTION**ÂNION****SAL****CRISTAL**

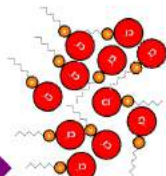
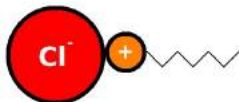
CÁTION**ÂNION****SAL****CRISTAL**

CÁTION

ÂNION

SAL

CRISTAL



*não cristaliza facilmente
(líquido à temperatura ambiente)*

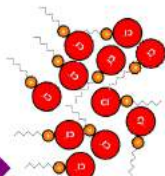
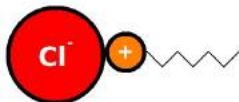


CÁTION

ÂNION

SAL

CRISTAL



*não cristaliza facilmente
(líquido à temperatura ambiente)*



LÍQUIDO IÔNICO

Características dos Líquidos Iônicos

● Vantagens

- Líquidos a temperatura ambiente (menor que 100°C)
- Baixa toxicidade
- São biodegradáveis
- Estáveis (baixa volatilidade)
→ formado a partir de ligações covalentes
- *Solvent Design*

● Desvantagens

- Síntese complexa
- Reagentes tóxicos
- Alto custo dos reagentes e de produção

Sumário

1 Contexto

- Compostos Bioativos: Características e Desafios
- Processos de ESP de Compostos Bioativos
- Solventes Verdes
- Líquidos Iônicos

2 Solventes Eutéticos Profundos (DES)

- A Origem

- Características estruturais
- Síntese dos DES
- Propriedades físico-químicas dos DES
- Aplicações dos DES

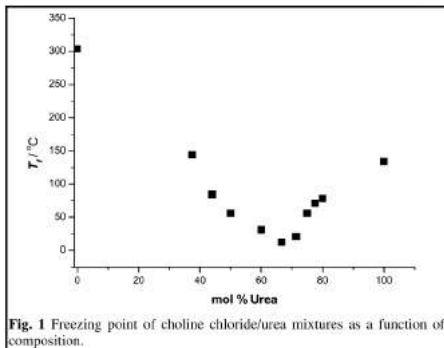
3 Experiência do Grupo

- DES-based ATPS
- DES-based Extraction
- Projeto DES - Novo Ciclo

4 Equipe DES - LATOS

(2003)

Prof. Andrew Abbott
University of Leicester




 DOI: [10.1039/B210714G](https://doi.org/10.1039/B210714G) (Communication) *Chem. Commun.* 2003, 70-71

Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures†

Andrew P. Abbott*, Glen Capper, David L. Davies, Raymond K. Rasheed and Vasuki Tambyrajah

(2011)

Natural Deep Eutectic Solvents, NADES

Plant Physiology

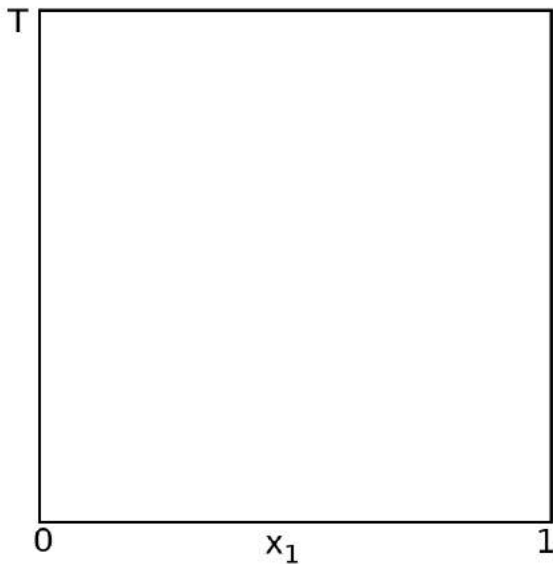
Research Article | SCIENTIFIC CORRESPONDENCE

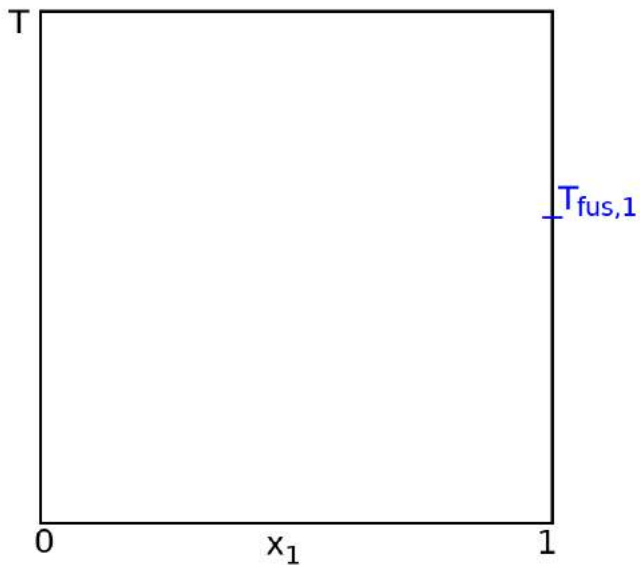
Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology?

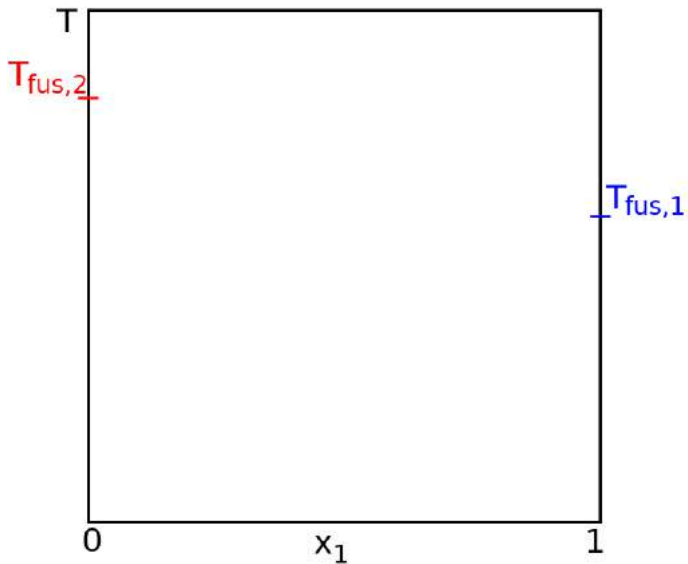
Young Hae Choi, Jaap van Spronsen, Yuntao Dai, Marianne Verberne, Frank Holtmann, Isabel W.C.E. Arends, Geert-Jan Wijkamp, Robert Verpoorte

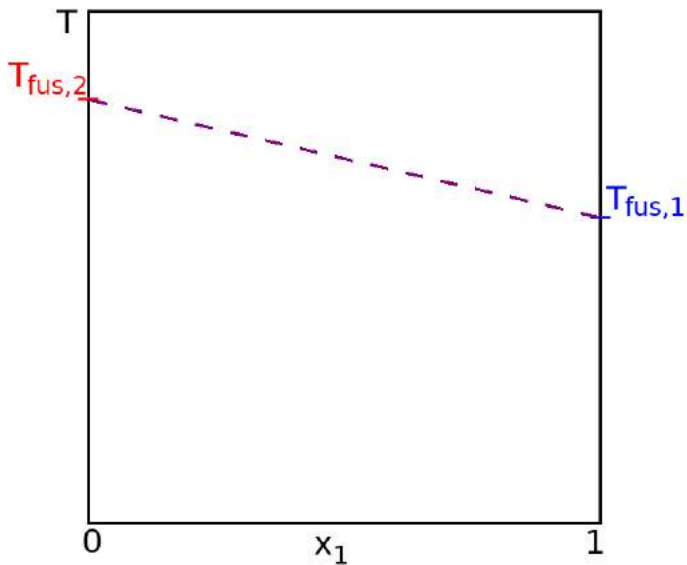
Published August 2011. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.111.178426>

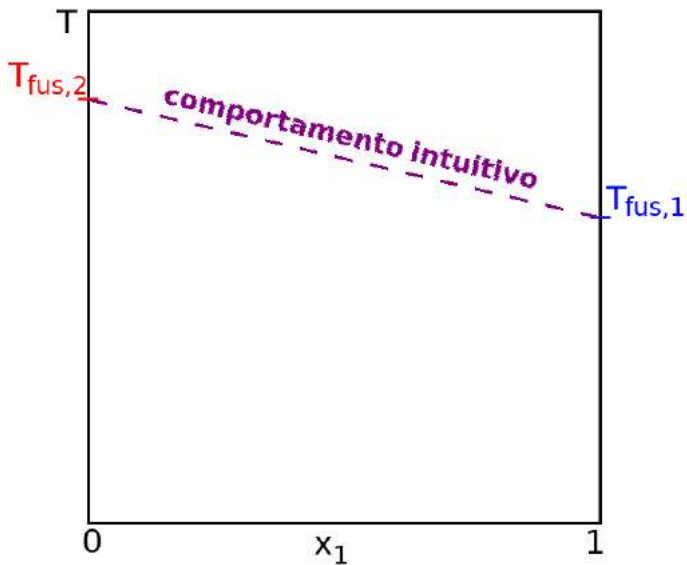




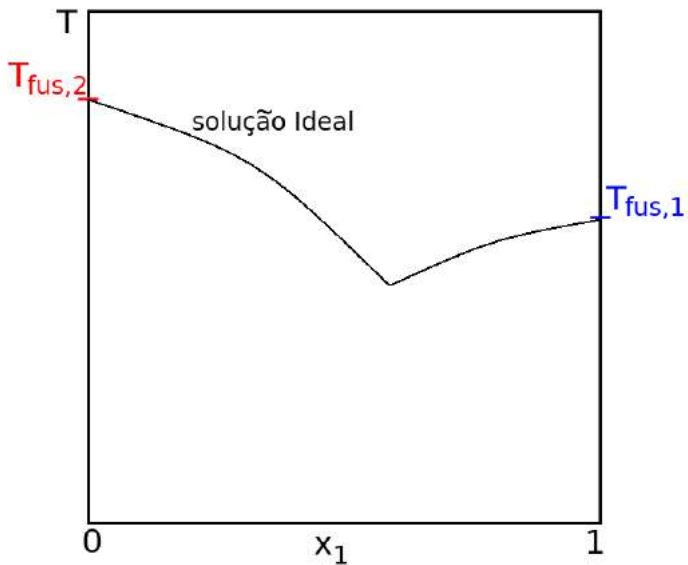


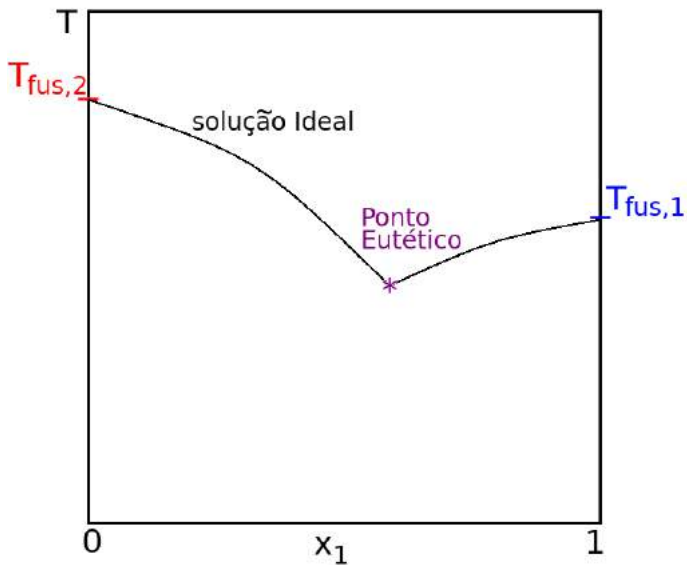


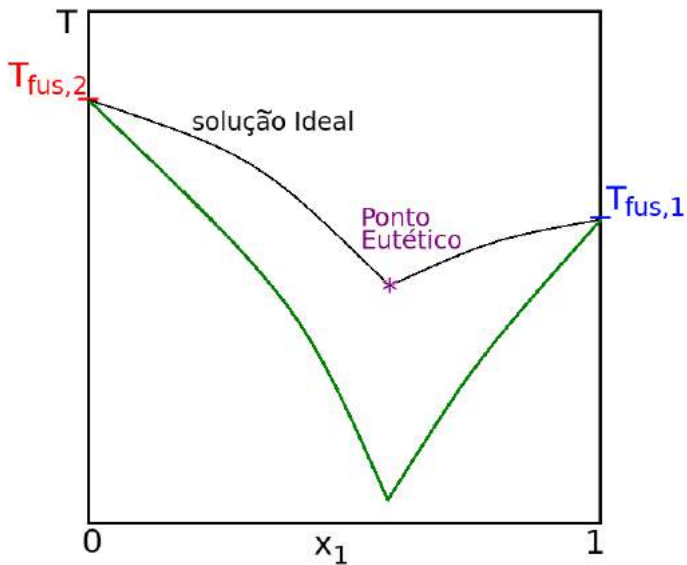


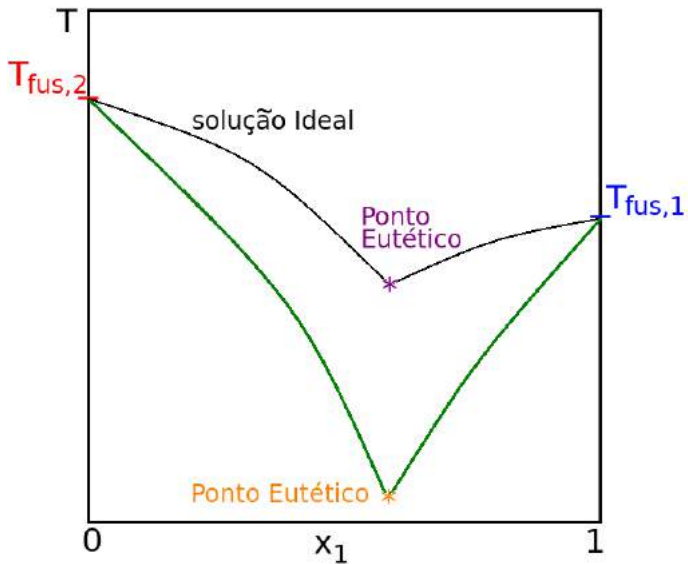


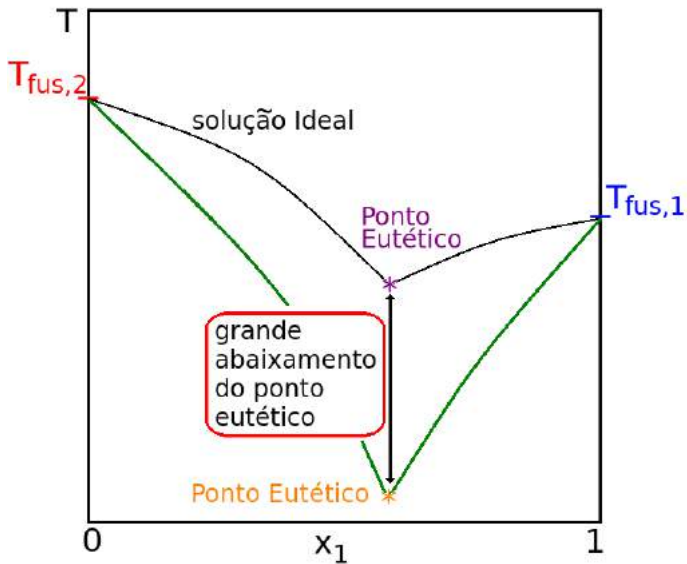


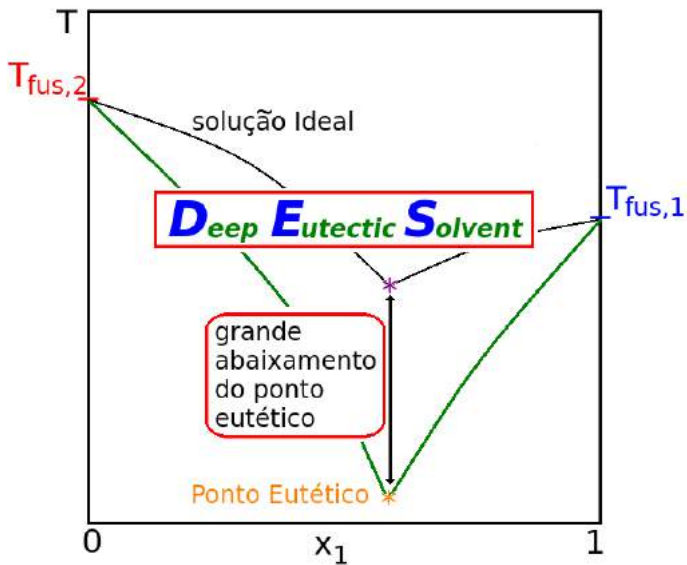






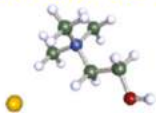






Mecanismo de síntese

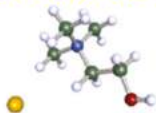
doador de H^+



Hydrogen Bound Donors (HBD)

Mecanismo de síntese

doador de H^+



receptor de H^+

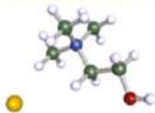


Hydrogen Bound Donors (HBD)

Hydrogen Bound Acceptor (HBA)

Mecanismo de síntese

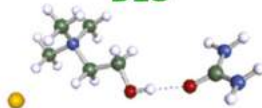
doador de H^+



receptor de H^+



DES



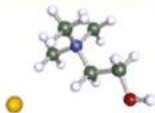
Hydrogen Bound Donors (HBD)

Hydrogen Bound Acceptor (HBA)

Deep Eutectic Solvent (DES)

Mecanismo de síntese

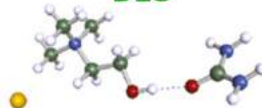
doador de H^+



receptor de H^+



DES



Hydrogen Bound Donors (HBD)

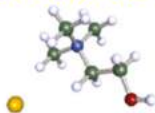
Hydrogen Bound Acceptor (HBA)

Deep Eutectic Solvent (DES)

característica química dos DES ...

Mecanismo de síntese

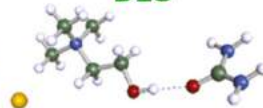
doador de H^+



receptor de H^+



DES



Hydrogen Bound Donors (HBD)

Hydrogen Bound Acceptor (HBA)

Deep Eutectic Solvent (DES)

característica química dos DES ...

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

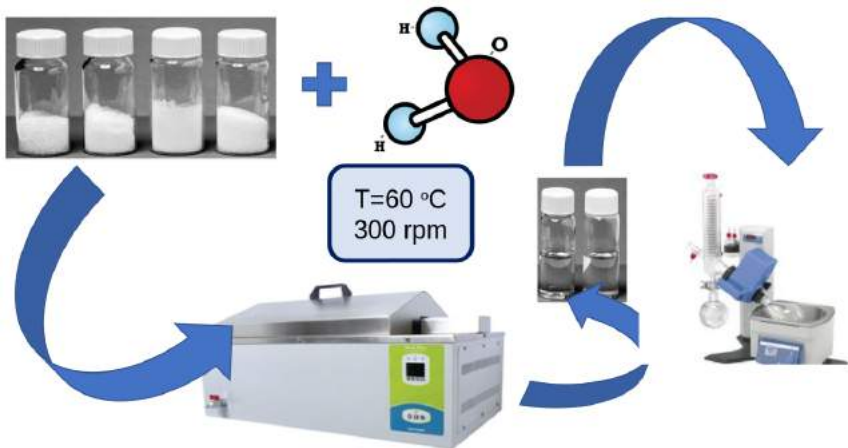
Síntese dos DES por aquecimento



T=60 °C
300 rpm



Síntese dos DES por evaporação



Propriedade físico-químicas dos DES

- Baixa pressão de vapor
- Baixa toxicidade
- Alta biodegradabilidade
- Alta biocompatibilidade
- Alta viscosidade

Em vários aspectos os DES se assemelham aos Líquidos Iônicos

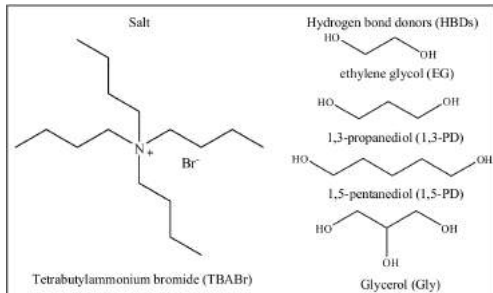
Tetrabutylammonium Bromide (TBABr)-Based Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Physical Properties

Rizana Yusof ^{1,2}, Emilia Abdulmalik ¹, Kamaliah Sirat ¹ and Mohd Basyaruddin Abdul Rahman ^{1,*}

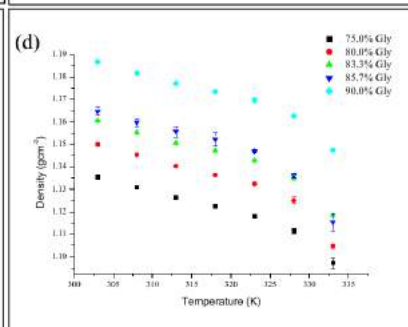
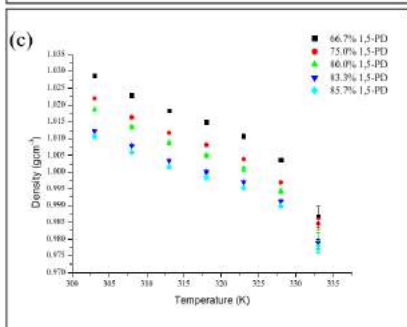
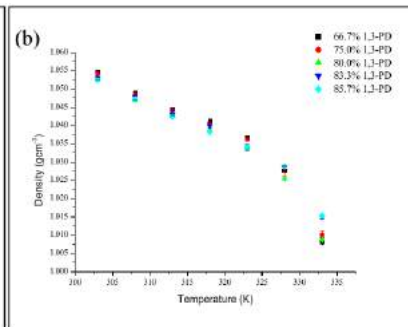
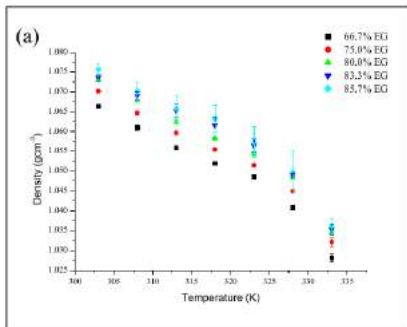
¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia; E-Mails: rizanayusof@gmail.com (R.Y.), emilia@upm.edu.my (E.A.), kamaliah@upm.edu.my (K.S.)

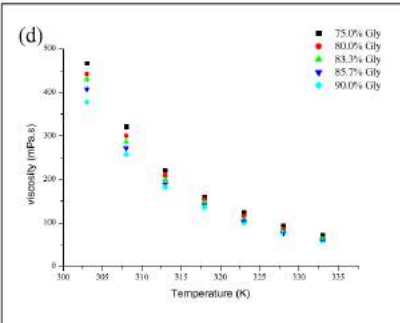
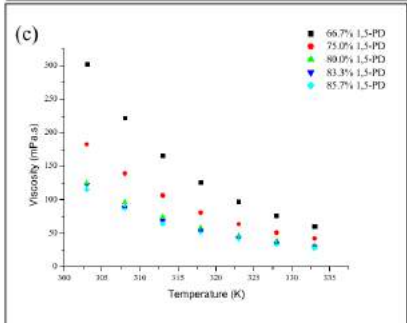
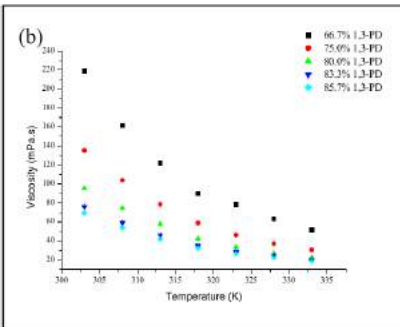
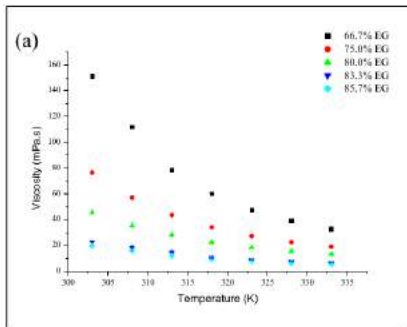
² Department of Chemistry, Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA (UiTM), 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia

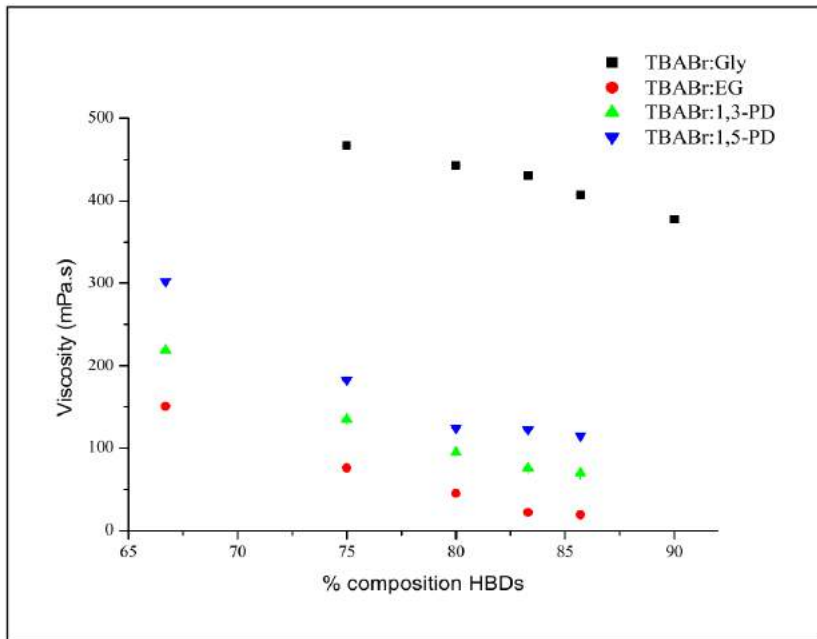
* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: basya@upm.edu.my; Tel.: +603-8946-6798; Fax: +603-8943-5380.

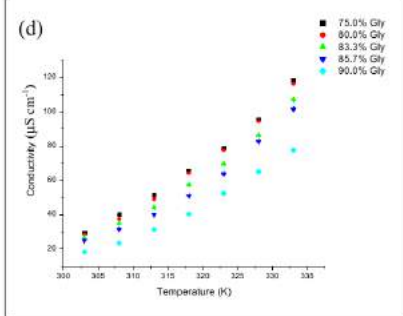
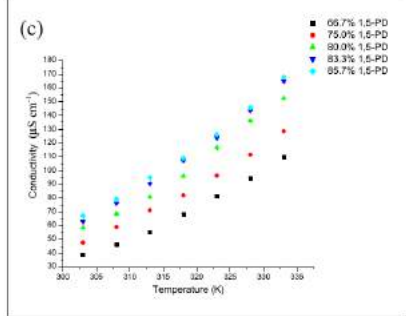
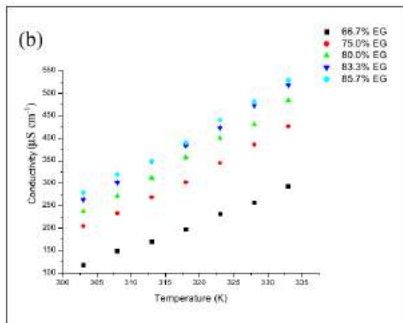
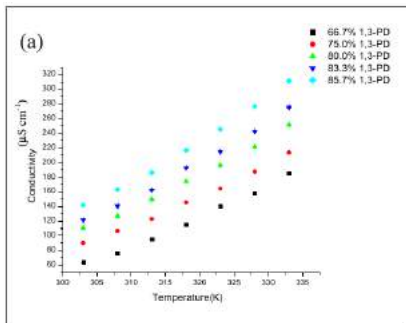


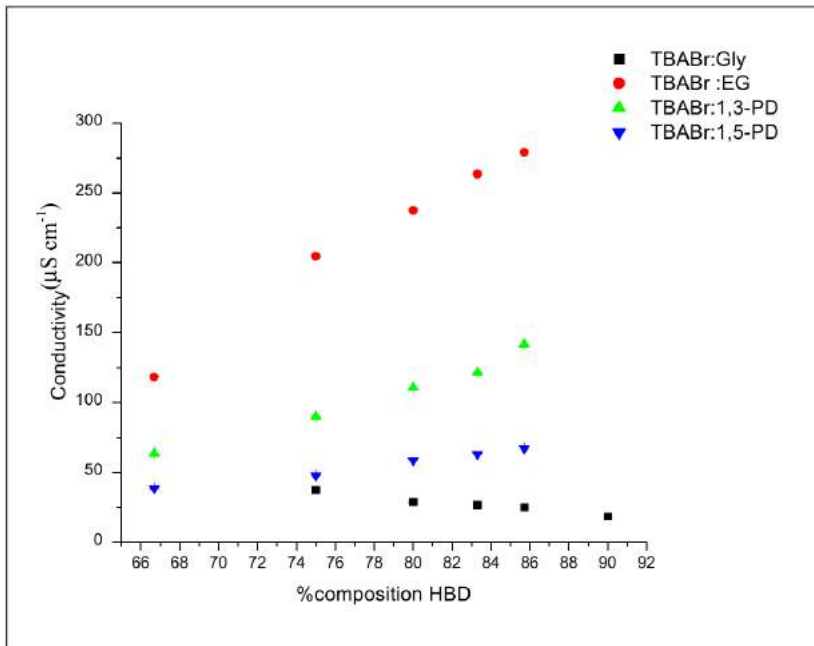
Type of DES	Percentage of HBD (%)	Abbreviations
TBABr:Ethylene glycol	66.7, 75.0, 80.0, 83.3, 85.7	(TBABr:EG)
TBABr:1,3-Propanediol	66.7, 75.0, 80.0, 83.3, 85.7	(TBABr:1,3-PD)
TBABr:1,5-Pentanediol	66.7, 75.0, 80.0, 83.3, 85.7	(TBABr:1,5-PD)
TBABr:Glycerol	75.0, 80.0, 83.3, 85.7, 90.0	(TBABr:Gly)











Efeito da água nas propriedades dos DES

- O maior problema dos DES se refere a sua alta viscosidade
- Uma forma de resolver isso é aumentando a temperatura
- Entretanto, o mais comum é adicionar água aos DES



Physical properties of deep eutectic solvents formed by the sodium halide salts and ethylene glycol, and their mixtures with water



M.A. Sedghamiz, S. Raeissi *

School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Mollasadra Ave., Shiraz 71348-51154, Iran

Abbreviation

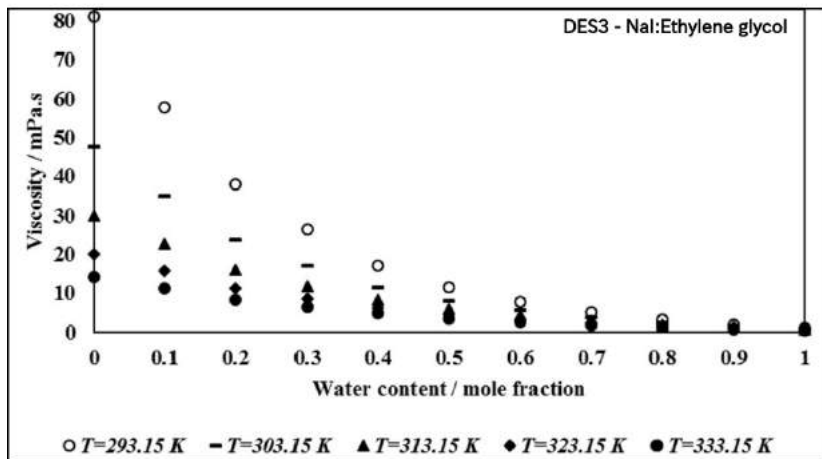
Eutectic mixture

Water content/wt%

HBA

HBD

Abbreviation	Eutectic mixture		Water content/wt%
	HBA	HBD	
–	NaF	Ethylene glycol	–
DES1	NaCl	Ethylene glycol	0.013
DES2	NaBr	Ethylene glycol	0.025
DES3	NaI	Ethylene glycol	0.079



Aplicações dos DES

Por apresentar semelhanças com os líquidos iônicos, os DES são aplicados nas mesmas situações

- Síntese de membranas
- Conversão da celulose da lignocelulose
- Desenvolvimento de fármacos
- Transformações bioquímicas
- Produção e purificação de biodiesel

Aplicações dos DES

Por apresentar semelhanças com os líquidos iônicos, os DES são aplicados nas mesmas situações

- Síntese de membranas
- Conversão da celulose da lignocelulose
- Desenvolvimento de fármacos
- Transformações bioquímicas
- Produção e purificação de biodiesel

E principalmente ...

Aplicações dos DES

Por apresentar semelhanças com os líquidos iônicos, os DES são aplicados nas mesmas situações

- Síntese de membranas
- Conversão da celulose da lignocelulose
- Desenvolvimento de fármacos
- Transformações bioquímicas
- Produção e purificação de biodiesel

E principalmente ...

- **Extração e separação de biomoléculas**

Sumário

1 Contexto

- Compostos Bioativos: Características e Desafios
- Processos de ESP de Compostos Bioativos
- Solventes Verdes
- Líquidos Iônicos

2 Solventes Eutéticos Profundos (DES)

- A Origem

- Características estruturais
- Síntese dos DES
- Propriedades físico-químicas dos DES
- Aplicações dos DES

3 Experiência do Grupo

- DES-based ATPS
- DES-based Extraction
- Projeto DES - Novo Ciclo

4 Equipe DES - LATOS

LATOS e os DES

O LATOS têm trabalhado os seguintes temas referentes aos DES (finalizados)

- **Caracterização de solvente eutético profundo aplicado em extração líquido-líquido**
Mariana Carolina Gipiela Correa (Mestrado em Engenharia Química, 2016)
- **Determinação experimental e modelagem termodinâmica da solubilidade do ácido esteárico e do cloreto de colina em álcoois anidros e hidratados**
Grazielle de Oliveira (Mestrado em Engenharia de Alimentos, 2018)
- **Avaliação da extração de compostos fenólicos de achyrocline satureioides utilizando solventes orgânicos e solventes eutéticos profundos**
Caroline Goltz (Doutorado em Engenharia de Alimentos, 2018)
- **Avaliação da partição da cafeína em sistema de duas fases aquosas convencional (SDFA) e composto por líquido iônico (LI-SDFA)**
Daniela de Araújo Sampaio (Doutorado em Engenharia de Alimentos, 2016)

LATOS e os DES

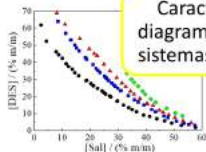
O LATOS têm trabalhado os seguintes temas referentes aos DES (em andamento)

- **Extração de compostos bioativos do alecrim empregando solventes eutéticos profundos (DES)**
Julia Bortoluzzi Barbieri (Mestrado em Engenharia de Alimentos)
- **Separação de purificação de proteínas empregando sistemas de duas fases aquosos compostos por solventes eutéticos**
Tâmisa Pires Machado dos Santos (Doutorado em Engenharia de Alimentos)
- **Estudo físico-químico e aplicações dos solventes eutéticos profundos (DES)**
Mariana Carolina Gipiela Corrêa Dias (Doutorado em Engenharia de Alimentos)
- **Aplicação de Solventes Eutéticos Profundos em Sistemas de Duas Fases Aquosas: Estudo Termodinâmico**
Fabiane Oliveira Farias (Doutorado em Engenharia de Alimentos)

Fabiane O. Farias

Aplicação de solventes eutéticos profundos (DES) em sistemas de duas fases aquosas (SDFA) para a obtenção de sistemas biocompatíveis.

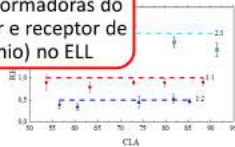
Obtenção de DES a partir de compostos de diferente natureza e posterior aplicação em SDFA



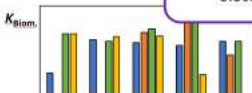
Caracterização do diagrama de fases dos sistemas selecionados



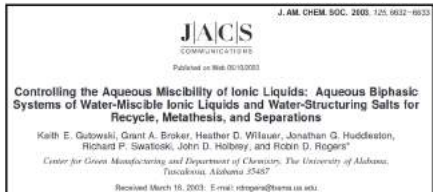
Avaliação do papel das moléculas formadoras do DES (doador e receptor de hidrogênio) no ELL



Avaliação da partição de diferentes biomoléculas nos sistemas DES-SDFA.



ABS constituídos por IL



Chem Soc Rev

Cite this Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 4966–4995

www.rsc.org/csr

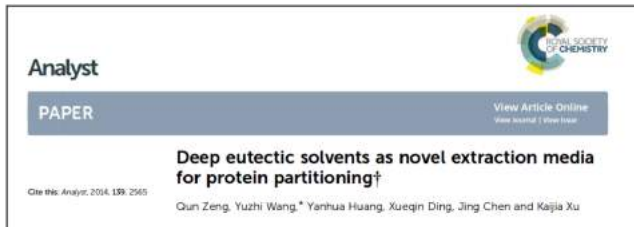
CRITICAL REVIEW

Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids†

Mara G. Freire,^{a,b} Ana Filipa M. Cláudio,^b João M. M. Araújo,^a João A. P. Coutinho,^a Isabel M. Marrucho,^a José N. Canongia Lopes^{a,c} and Luís Paulo N. Rebelo^{a,c}

Received 26th April 2012
DOI: 10.1039/c2cs35151j

ABS constituídos por DES!



The image shows a snippet of a journal article cover from 'Analyst'. At the top right is the Royal Society of Chemistry logo. Below it, the word 'Analyst' is written in a large, bold font. A dark grey horizontal bar contains the word 'PAPER' on the left and 'View Article Online' with a small icon on the right. The main title of the article is 'Deep eutectic solvents as novel extraction media for protein partitioning†'. Below the title, the authors are listed: 'Qun Zeng, Yuzhi Wang,* Yanhua Huang, Xueqin Ding, Jing Chen and Kaijia Xu'. At the bottom left, there is a citation: 'Cite this Analyst, 2014, 139, 2565'.

Analyst

PAPER

View Article Online
View Article | View Issue

Deep eutectic solvents as novel extraction media for protein partitioning†

Cite this Analyst, 2014, 139, 2565

Qun Zeng, Yuzhi Wang,* Yanhua Huang, Xueqin Ding, Jing Chen and Kaijia Xu

ABS constituídos por DES!

Analyst

PAPER

General Article Online

Analyst

Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting


Kaijia Xu, Yuzhi Wang^{*}, Yanhua Huang, Na Li, Qian Wen

State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Huzhou University, Changshu 410002, P.R. China

ELSEVIER

CrossMark

ABS constituídos por DES!



Analyst

PAPER

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

10.1039/C5AN01871G

Analytica Chimica Acta 864 (2015) 9–20

Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

ELSEVIER

Cite this Article

A green deep eutectic solvent based aqueous two-phase system for protein extraction

Kaijia Xu, Yuzhi Wang

State Key Laboratory of Chemo-Biosensing and Chemosensing, College of Chemistry and Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R. China

Talanta 152 (2018) 23–32

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

ELSEVIER

talanta

Development of green betaine-based deep eutectic solvent aqueous two-phase system for the extraction of protein

Na Li, Yuzhi Wang*, Kaijia Xu, Yanhua Huang, Qian Wen, Xueqin Ding

State Key Laboratory of Chemo-Biosensing and Chemosensing, College of Chemistry and Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R. China

CrossMark

ABS constituídos por DES!

Analyst

PAPER

Journal of Analytical Chemistry

Journal of Analytical Chemistry

Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/anacli

Cite this Article

ELSEVIER

A green deep eutectic solvent based extraction system for protein extraction

Talanta 152 (2018) 23–32

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

talanta

Development of green betaine-based deep eutectic solvent aqueous two-phase system for the extraction of protein

Na Li, Yuzhi Wang*, Kaijia Xu, Yanhua Huang, Qian Wen, Xueqin Ding


State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Huan University, Changsha 410082, PR China


CrossMark

É possível haver ABS constituídos por DES!

ABS constituídos por DES?

Analyst
PAPER
Cite this Article





ACS Sustainable Chemistry & Engineering

DOI: 10.1021/acs.sustainablechemeng.0c00441
ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 4, 2891–2899

Research Article
pubs.acs.org/journal/sceeng

Are Aqueous Biphasic Systems Composed of Deep Eutectic Solvents Ternary or Quaternary Systems?


Helena Passos, Daniel J. P. Tavares, Ana M. Ferreira, Mara G. Freire, and João A. P. Coutinho*

CICECO—Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal


Supporting Information

ABSTRACT: Deep eutectic solvents (DES) have emerged in the past few years as a new class of solvents with promising applications in several fields. In the present work, the application of DES (formed by binary mixtures of cholinium chloride and carboxylic acids or urea) as phase-forming components of aqueous biphasic systems (ABS) is investigated. The mechanisms associated with the phases denaturing of ABS composed of DES, as well as the DES stability in aqueous solutions, are investigated to address the critical question whether DES-based ABS are in fact ternary or quaternary mixtures. It is shown that the DES integrity is destroyed in ABS by the disruption of the hydrogen-bonding interactions of the complex (a result of the isolated components preferential solution by water), and as confirmed by a nonstoichiometric partition of the DES components between the coexisting phases. As a result, there are no “real” DES-based ABS; instead, there is the formation of ABS composed of four components, where the carboxylic acid used as the hydrogen-bond donor species seems to act as an additive. Finally, it is shown that these ABS have an outstanding potential to be used in extraction processes, as it is here demonstrated with the complete separation of two dyes. However, the volatile nature of short chain carboxylic acids and the nonstoichiometric partition of the DES components in ABS make the development of recovery and recycling steps more difficult to accomplish.

KEYWORDS: Deep eutectic solvents, Hydrogen-bonding, Aqueous biphasic systems, Ternary/quaternary systems, Lipid–liquid extraction, Selective separation



A green deep protein extr.
Kaijia Xu, Yuzhi Wang
State Key Laboratory of Chem



SCOPUS CrossMark

Na Li, Yuzhi Wang, Kaijia Xu, Yannua Huang, Qian Wen, Xueqin Ding
State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chromometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Huzhou University, Changshu 310027, PR China

Objetivo

Avaliar a função de cada constituinte de DES-ABS's, tanto no comportamento de fases, quanto na partição de biomoléculas

Etapa 1: Avaliar a estabilidade dos DES nos ABS's (DES-ABS)

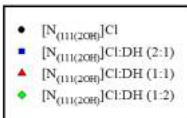
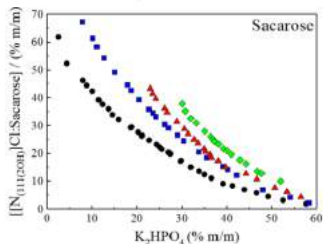
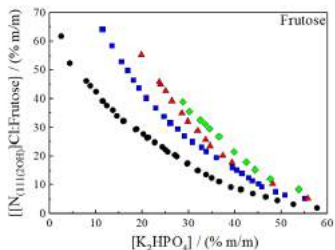
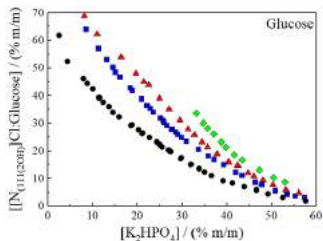
- DES: $[N_{111}(2OH)]Cl$: açúcares (glucose, frutose ou sacarose)

- Sal: K_2HPO_4

- Biomolécula: Ácido gálico

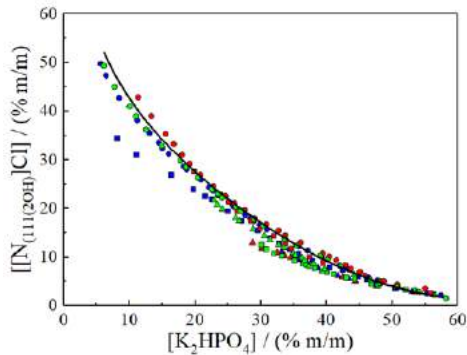


Curva binodal: DES



- *Os açúcares diminuem a região bifásica.*

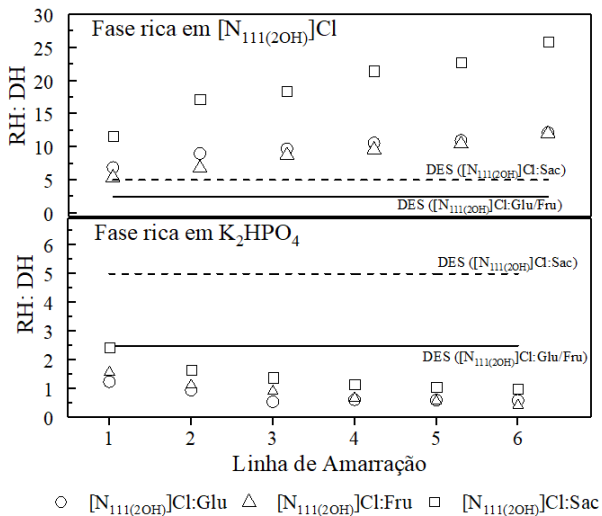
Curva binodal: $[N_{111(2OH)}]Cl$



- $[N_{111(2OH)}]Cl$
- $[N_{111(2OH)}]Cl:DH$ (2:1)
- ▲ $[N_{111(2OH)}]Cl:DH$ (1:1)
- ◆ $[N_{111(2OH)}]Cl:DH$ (1:2)

- $[N_{111(2OH)}]Cl$ é o responsável pelo comportamento de fases
- As ligações que formam os DES são quebradas

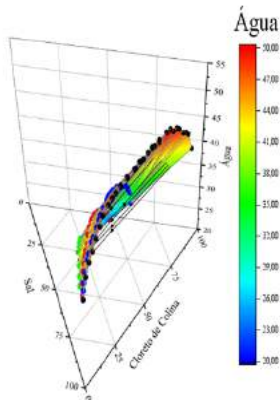
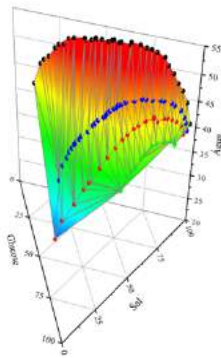
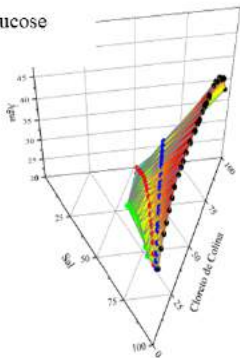
Estequiometria dos DES



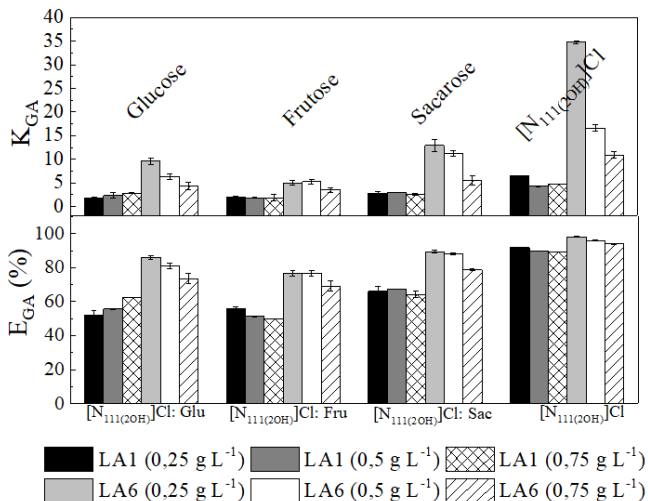
- *A estequiometria dos DES não é preservada nas fases*

Diagrama de fases para sistemas quaternários (3D)

Glucose



Partição do ácido gálico



- Destaca-se a influência do doador de H⁺

Etapa 1: Conclusão

- A ligações de H^+ dos DES foram quebradas \Rightarrow Sistemas quaternários
- Os doadores de H^+ (açúcares: glucose, frutose e sacarose) afetaram a partição do ácido gálico

Etapa 1: Conclusão

- A ligações de H^+ dos DES foram quebradas \Rightarrow Sistemas quaternários
- Os doadores de H^+ (açúcares: glucose, frutose e sacarose) afetaram a partição do ácido gálico

“...?”

- É possível manter a esquiometria dos DES nos ABS's?
- Qual a função do doador de H^+ no comportamento de fases?
- E na partição de biomoléculas?

Etapa 2: Avaliar a estequiometria dos DES em ABS's compostos por polímeros hidrofóbicos

- **DES:** $[N_{111}(2OH)]Cl$: Glucose
- **Polímero:** Polipropileno glicol (PPG 400)
- **Biomolécula:** Ácido gálico, ácido vanílico, cafeína, nicotina, L-triptofano, L-fenilalanina e L-tirosina

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Is It Possible to Create Ternary-like Aqueous Biphasic Systems with Deep Eutectic Solvents?

Fabiana Oliveira Patim,¹ Helena Passos,² Marco S. Lima,³ Marcos R. Mafra,⁴ and João A. P. Coutinho^{1,5,6}

¹Department of Chemical Engineering, Federal University of Paraná (UFPR), Politécnico Center, Av. Cel. Francisco F. de Souza, s/n, Jardim de Azeiteira, 81531-980, Curitiba-PR, Brazil

²CIQTEC - Aviação Espacial, Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 2610-059 Aveiro, Portugal

³Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Anhembi Morumbi, Av. Anhembi Morumbi, 4900-000, Itaquera, São Paulo, Brazil

⁴Supporting Information

ABSTRACT: The use of deep eutectic solvents (DES) as phase forming components of aqueous biphasic systems (ABS) has been proposed. However, it was shown that when dissolved in aqueous solutions, the DES complexes are disrupted and a nonstoichiometric partition of the hydrophilic acceptor (HBA) and the hydrophobic donor (HBD) between the phases of the ABS is observed. Aiming at evaluating the possibility to create ABS in which the DES complex can be maintained, ABS composed of poly(propylene glycol) and mixtures of choline chloride, or HBA, and glucose, or HBD, were investigated. The results obtained suggest that a combination of factors, such as the hydrophilic/hydrophobicity of the DES, the nature of the ABS components, as well as the tie-line length, allows the preparation of systems in which the HBA/HBD stoichiometry used in DES preparation is maintained in the phases in equilibrium, thus behaving as a true ternary system. The partition of a wide range of biomolecules, namely phenolic compounds, amino acids, and dyes, was studied in these systems. It was observed that besides the biomolecules and the DES nature, the DES composition, and its tie-line length also influence in the partition of the biomolecules studied. The partition mechanism being dominated by the hydrophilic interaction between the phases with the exception of a group of dyes for which interaction with the tie-line is also relevant.

KEYWORDS: liquid-liquid extraction; aqueous biphasic systems; deep eutectic solvents; partition; biomolecules

INTRODUCTION

Deep eutectic solvents (DES) was the designation used by Abbott and coworkers¹ to characterize a new type of solvent resulting from the mixture of two solid starting materials. To generate a DES is believed to be created as result of the formation of a complex between a hydrogen-bond donor (HBD) and a hydrogen-bond acceptor (HBA), exhibited by strong hydrogen bonds, resulting in a strong depression of the melting point of the mixture.² These systems show some of the properties of ionic liquids (ILs), which being easier to prepare and often hard to recycle, more sustainable processes, with low toxicity and good biocompatibility.³ The DES preparation are dependent on the structure and extent of the HBA and HBD used in their preparation, as well as the water content present,⁴ being also conceivable possible to vary their properties in the preparation of a specific process.

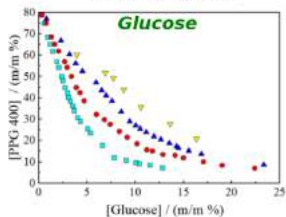
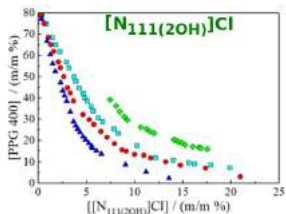
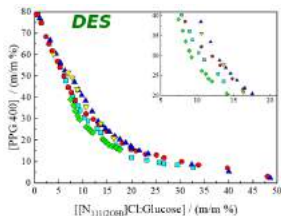
Recently DESs have been applied in some aqueous biphasic systems (ABS) for the extraction of biomolecules.^{5,6} The ABS are a type of biphasic system constituted by two miscible aqueous-rich phases, characterized by its high biocompatibility that can be used for liquid-liquid extraction processes.^{7,8} In

and monomers^{9,10} were the first to use DES as phase forming components of ABS. However, despite the promising results obtained in the extraction of proteins using fluorometrically results were reported and the study of the ABS formation mechanism and the DES ability to the aqueous media was not addressed. But as a of potential sampling evidence that the interaction between the HBD and HBA are weakened on the presence of water and, for high water content, a complete disruption of DES complexes can occur. Since DES are usually composed of water, Pavesi et al.¹¹ found that often in the study of the stability of DES composed of choline chloride (ChCl) and urea with the HBD and organic acids (HOAc) where there are used in the preparation of ABS with poly(propylene glycol) (PPG). The authors¹¹ observed a nonstoichiometric partition of the HBA and the HBD between the coexisting phases, showing that they too do not DES-based ABS and, in fact, these systems are quaternary systems with the HBD and

Received: July 24, 2017
Revised: August 22, 2017
Published: August 22, 2017

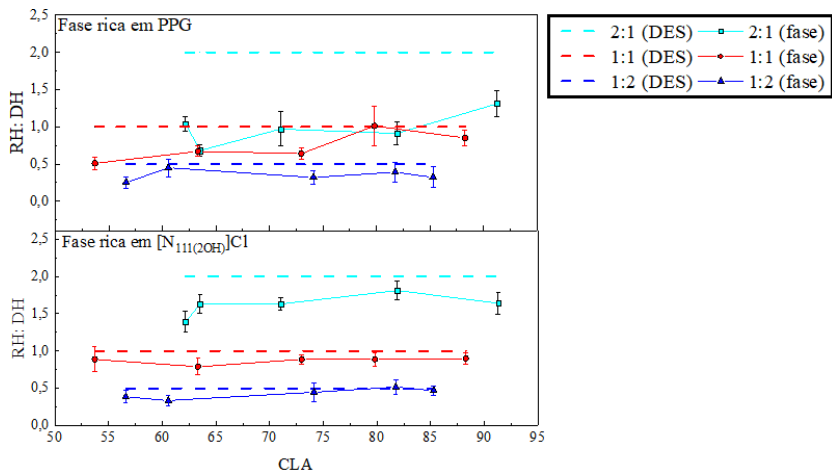
ACS Publications | 10.1021/acscents.7b01417

Curvas binodais



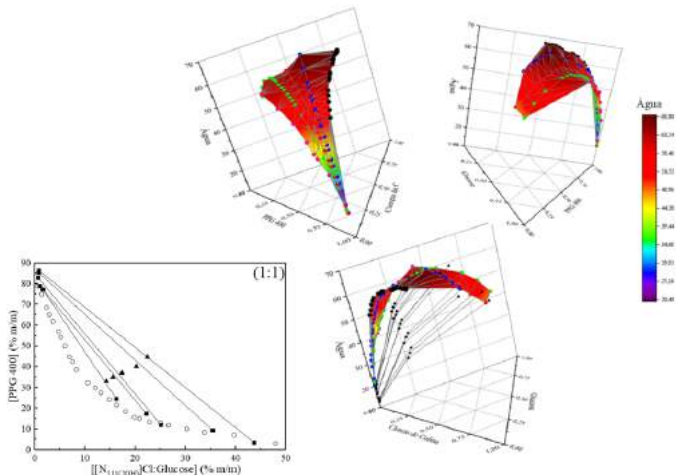
- *Doador (glucose) e receptor de H⁺ ([N₁₁₁(2OH)]Cl) afetam o ABS*
- *É possível formar ABS sem [N₁₁₁(2OH)]Cl*

Razão molar



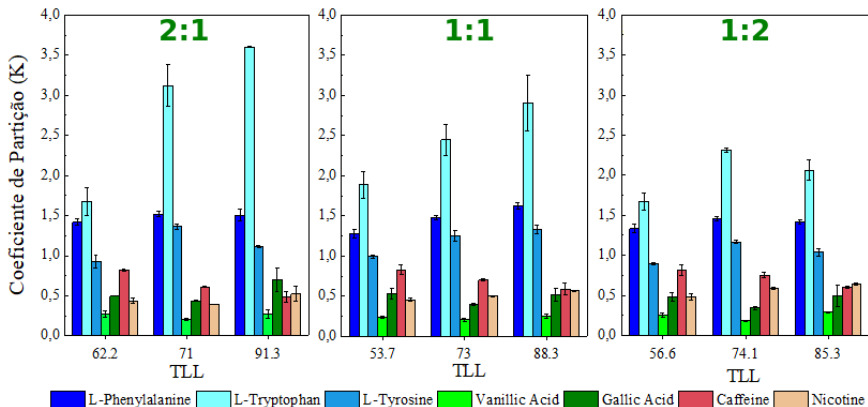
- *A estequiometria dos DES é preservada*

Diagramas de fases (ternário e quaternário)



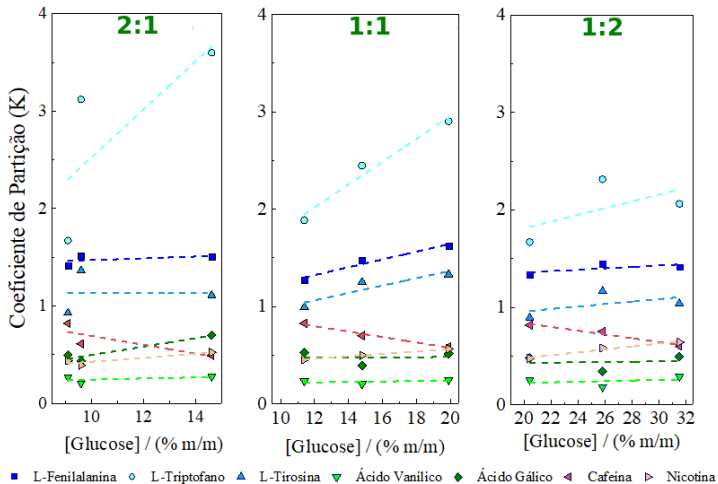
- *Ambas as representações conseguem descrever o ABS*

Coeficiente de partição



- *A razão molar dos DES afeta o K das biomoléculas*

K vs [Glucose]



● *A concentração do doador de H^+ (glucose) afeta o K das biomoléculas*

Etapa 2: Conclusão

- Polímero hidrofóbico & DES hidrofílico \Rightarrow torna possível a preservação da estequiometria do DES
- O doador de H^+ (glucose) pode afetar o comportamento de fases, além do K das biomoléculas

Etapa 2: Conclusão

- Polímero hidrofóbico & DES hidrofílico \Rightarrow torna possível a preservação da estequiometria do DES
- O doador de H^+ (glucose) pode afetar o comportamento de fases, além do K das biomoléculas

“...?”

- DES-ABS podem ser tratados no âmbito do *solvent designer*?

Etapa 3: DES-ABS aplicados no desenvolvimento de sistemas biocompatíveis (solvent designer)

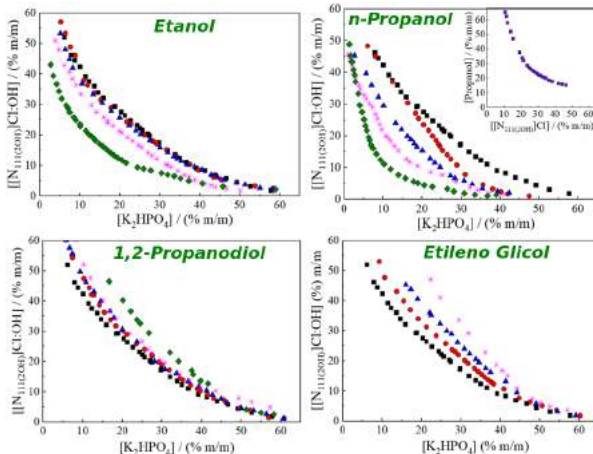
- **DES:** $[N_{111}(2OH)]Cl$: álcoois (etanol, n-propanol, 1,2-propanodiol e etileno glicol)

- **Sal:** K_2HPO_4

- **Biomolécula:** Ácido gálico, ácido vanílico, cafeína, nicotina, L-triptofano, L-fenilalanina, L-tirosina, glicina (hidrofílica) e β -caroteno (hidrofóbico)

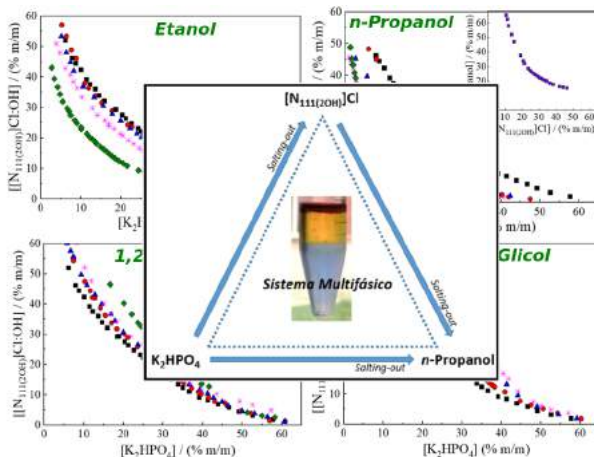


Curvas binodais



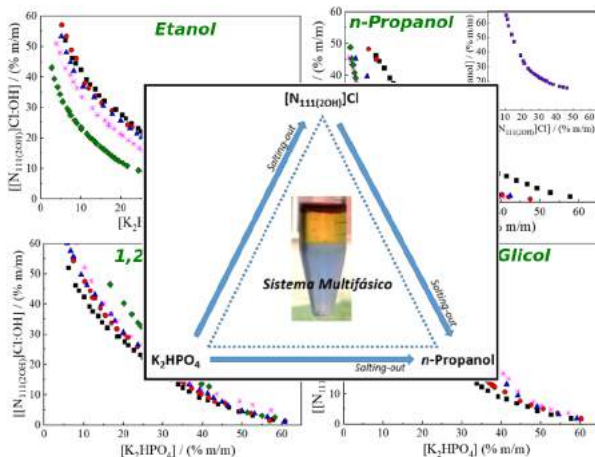
- *MONO-OH's ↑ a região bifásica*
- *DI-OH's ↓ a região bifásica ⇒ O etileno glicol é o único a não formar ABS com o sal*
- *No caso do n-propanol ...*

Curvas binodais



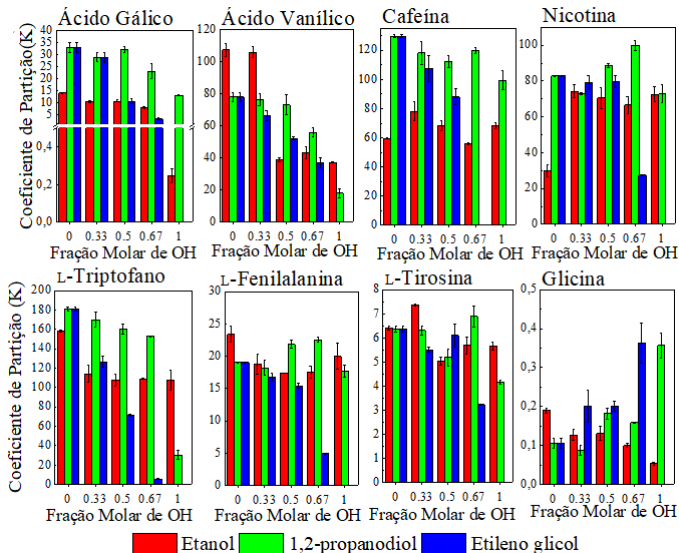
- *MONO-OH's* ↑ a região bifásica
- *DI-OH's* ↓ a região bifásica ⇒ O etileno glicol é o único a não formar ABS com o sal
- No caso do *n-propanol* ⇒ Sistema trifásico

Curvas binodais

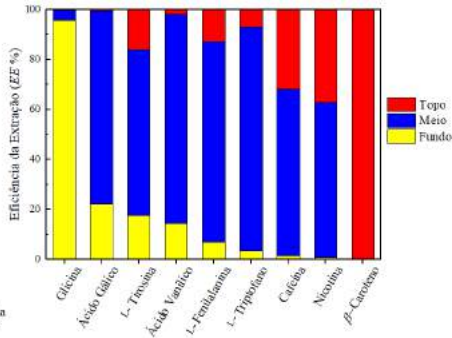
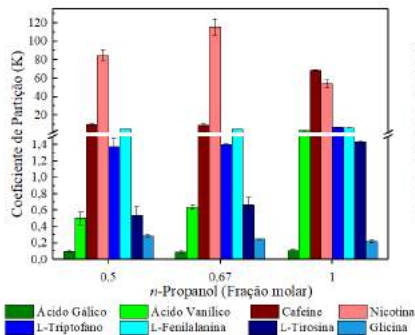


- *MONO-OH's* ↑ a região bifásica
- *DI-OH's* ↓ a região bifásica ⇒ O etileno glicol é o único a não formar ABS com o sal
- No caso do *n-propanol* ⇒ Sistema trifásico ⇒ $[N_{111}(2OH)]Cl$ se torna coadjuvante

Coeficiente de partição



Coeficiente de partição (n-propanol)



- *Topo: Fase rica em n-propanol (hidrofóbica)*
- *Meio: Fase rica em $[N_{111}(20H)]Cl$*
- *Fundo: Fase rica em sal (hidrofílica)*

Conclusão

- A quebra das ligações de H^+ foi mais uma vez comprovada
- $[N_{111}(2OH)]Cl$ atuou quase sempre como um formador de fase
- Os doadores de H^+ podem atuar tanto no comportamento de fases, como no K das biomoléculas
- É possível manter a estequiometria dos DES, mas não é possível garantir a preservação das ligações de H^+
- DES-ABS podem ser empregados no desenvolvimento de sistemas biocompatíveis (*solvent designer*)

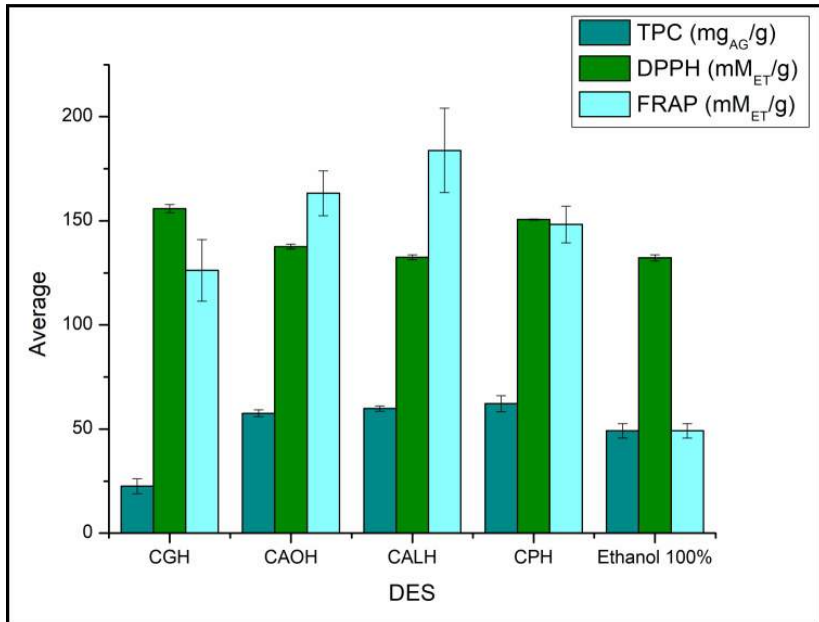
Júlia B. Barbieri

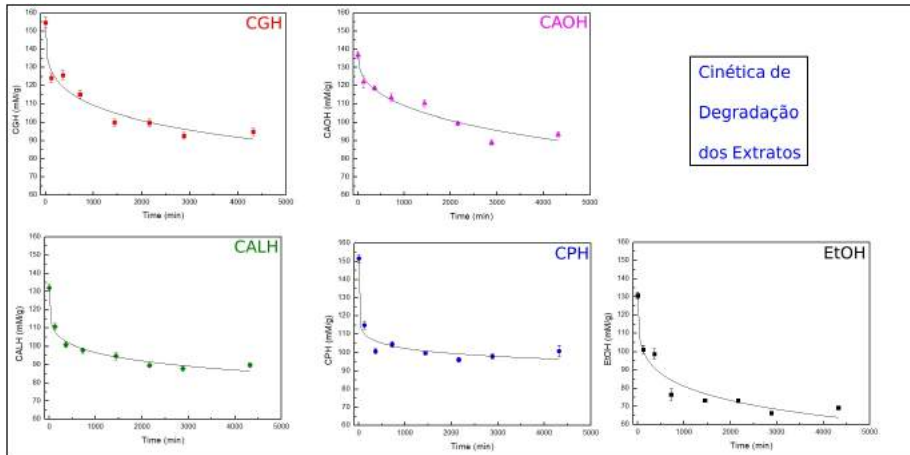
Profa. Aline T. Toci (UNILA) - Co-Orientadora

Extração de compostos fenólicos presentes no alecrim empregando DES



N°	HBD	Abbreviation	ChC/ HBD (mol ratio)	Reference
1		Glycerol GGH	(1:2)	YADAV, A., et al. (2014)
2		Lactic Acid CALH	(1:3)	BAKERTZ, C., et al. (2016)
3		1,2-propanediol CPH	(1:2)	DAI, Y. (2013)**
4		Oxalic acid CAOH	(1:1)	BUBALO, M., C., et al. (2016)
5		Ethanol 100% ETOH		

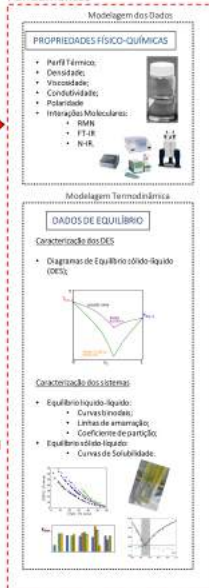




Etapas Iniciais



Fundamentos



Aplicação



Etapas Iniciais



Etapas Iniciais



Fundamentos

Modelagem dos Dados

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

- Perfil Térmico;
- Densidade;
- Viscosidade;
- Condutividade;
- Polaridade
- Interações Moleculares:
 - RMN
 - FT-IR
 - N-IR



Modelagem Termodinâmica

DADOS DE EQUILÍBRIO

Caracterização dos DES

- Diagramas de Equilíbrio sólido-líquido (DES):



Caracterização dos sistemas

- Equilíbrio líquido-líquido:
 - Curvas binodais;
 - Linhas de amarração;
 - Coeficiente de partição;
- Equilíbrio sólido-líquido:
 - Curvas de Solubilidade.



Fundamentos

Modelagem dos Dados

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

- Perfil Térmico;
- Densidade;
- Viscosidade;
- Condutividade;
- Polaridade
- Interações Moleculares:
 - RMN
 - FT-IR
 - N-IR



Modelagem Termodinâmica

DADOS DE EQUILÍBRIO

Caracterização dos DES

- Diagramas de Equilíbrio sólido-líquido (DES);



Caracterização dos sistemas

- Equilíbrio líquido-líquido:
 - Curvas binodais;
 - Linhas de amarração;
 - Coeficiente de partição;
- Equilíbrio sólido-líquido:
 - Curvas de Solubilidade.





Aplicação



Doutorado



Aplicação



Etapas Iniciais



Etapas Iniciais





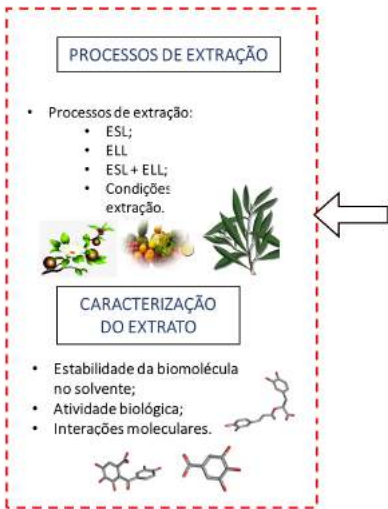
Aplicação



Mestrado



Aplicação



Sumário

1 Contexto

- Compostos Bioativos: Características e Desafios
- Processos de ESP de Compostos Bioativos
- Solventes Verdes
- Líquidos Iônicos

2 Solventes Eutéticos Profundos (DES)

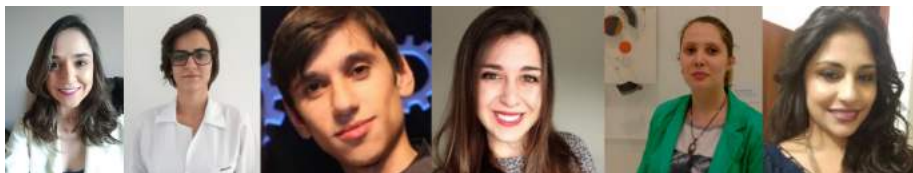
- A Origem

- Características estruturais
- Síntese dos DES
- Propriedades físico-químicas dos DES
- Aplicações dos DES

3 Experiência do Grupo

- DES-based ATPS
- DES-based Extraction
- Projeto DES - Novo Ciclo

4 Equipe DES - LATOS



Luciana I. Mafra
(UNICAMP, 2003)



LATOS
Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - UFPR



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA



Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS



CONCEITO 5

Processo seletivo Março / 2019
MESTRADO e DOUTORADO

**INSCRIÇÕES
ABERTAS**

As inscrições serão realizadas exclusivamente pela plataforma SIGA (Sistema de Gestão Acadêmica), disponível no site PPGEAL-UFPR (www.posalim.ufpr.br)

INSCRIÇÕES:
de 31/10 a
03/12/ 2018

Linhas de Pesquisa

- Compostos bioativos: obtenção, caracterização e aplicação
- Processos de separação, transformação e propriedades termodinâmicas

O programa dispõe de bolsas de estudo para os candidatos mais bem classificados.

Informações:

site do programa: www.posalim.ufpr.br
e-mail: selecao.pgeal@ufpr.br

OBRIGADO!

Prof. Marcos R. Mafra

marcos.mafra@ufpr.br

