



SOLVENTE EUTÉTICO NATURAL PROFUNDO DE CLORETO DE COLINA E ÁCIDO LÁTICO COMO ALTERNATIVA AO ETANOL NA EXTRAÇÃO DE CORANTE VERMELHO DE MORANGOS RESIDUAIS

Sofia B. Schreiner¹; Bethania Brochier¹

¹Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), Escola Politécnica, Curso de Engenharia Química, Av. Unisinos, 950, Cristo Rei, São Leopoldo – RS, 93022-750, Brasil
sofiabisonschreiner@gmail.com

Palavras-Chave: antocianinas, química verde, agroindústria familiar

Introdução

A indústria de alimentos atravessa um ponto de inflexão regulatório quanto ao uso de corantes sintéticos derivados de petróleo. Em janeiro de 2025, a *Food and Drug Administration* (FDA) revogou a autorização do Vermelho 3 (eritrosina) com base na Cláusula Delaney (FDA, 2025) e, em abril do mesmo ano, o Departamento de Saúde norte-americano anunciou a eliminação gradual de outros seis corantes sintéticos até o fim de 2026. Estados como Califórnia e Virgínia Ocidental aprovaram legislações ainda mais restritivas, com vigência entre 2027 e 2028. Esse cenário pressiona a cadeia produtiva a buscar alternativas naturais capazes de substituir os aditivos sintéticos sem perda de intensidade cromática, de estabilidade ou de viabilidade econômica.

Paralelamente, o desperdício de alimentos permanece um desafio ambiental e econômico expressivo. Segundo os dados mais recentes da FAO (2025) para o indicador ODS 12.3.1 (*Food Loss Index*), as frutas e hortaliças apresentam as maiores perdas pós-colheita entre todos os grupos de alimentos, com uma perda média global estimada em 25,4% da produção ao longo da cadeia pós-colheita (colheita, manuseio, armazenamento, transporte, processamento e atacado) em 2023. Esses valores também estão relacionados às exigências estéticas do mercado *in natura*. O morango (*Fragaria* × *ananassa*) é particularmente afetado: frutos com pequenas deformações, coloração irregular ou tamanho fora do padrão (aqui denominados como morangos residuais) são descartados mesmo mantendo qualidade sanitária e valor funcional, sendo com frequência apenas congelados, sem destinação produtiva. Esses frutos são ricos em antocianinas, com predomínio da pelargonidina-3-glicosídeo, responsável pela cor vermelha característica e por parte importante de sua bioatividade. Sua valorização como matéria-prima para corantes naturais alinha-se à economia circular e ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 12, e é especialmente pertinente no Rio Grande do Sul, onde a cultura do morangueiro concentra-se em unidades de agricultura familiar.

A extração desses pigmentos é tradicionalmente conduzida com etanol acidificado. Apesar de eficiente, o etanol é inflamável e volátil, exigindo estrutura específica de armazenamento, ventilação adequada e controle de fontes de ignição — barreiras relevantes em contextos de menor escala, nos quais simplicidade operacional, baixo custo de implantação e segurança de processo pesam tanto quanto a eficiência extrativa. Nesse cenário, os solventes eutéticos naturais profundos (*Natural Deep Eutectic Solvents* – NADES) têm emergido como alternativas sustentáveis aos solventes orgânicos convencionais devido à sua baixa toxicidade,



biodegradabilidade e elevada eficiência na extração de compostos bioativos, incluindo antocianinas (PIRES et al., 2024; AIROUYUWA et al., 2024). Formados pela associação de um aceptor (HBA) e um doador (HBD) de ligações de hidrogênio de origem natural, apresentam ponto de fusão inferior ao de seus constituintes puros, são biodegradáveis, não inflamáveis e, quando compostos por substâncias reconhecidas como seguras (GRAS), adequados a aplicações alimentícias sem necessidade de remoção do solvente.

O sistema cloreto de colina:ácido láctico (ChCl:LA) destaca-se para matrizes de frutos vermelhos. O cloreto de colina é um sal de amônio quaternário reconhecido como GRAS pela FDA, e o ácido láctico é um ácido orgânico obtido por fermentação de fontes renováveis, classificado como aditivo alimentar INS 270. A combinação resulta em um meio de elevada polaridade e caráter fortemente ácido, que mantém as antocianinas na forma de cátion flavílio — a mais estável e intensamente vermelha —, enquanto a rede supramolecular de ligações de hidrogênio favorece a solubilização de compostos polares. A maior parte dos estudos disponíveis, contudo, associa os NADES a técnicas assistidas por ultrassom ou micro-ondas, o que desloca a barreira do solvente para o equipamento e mantém o processo fora do alcance de pequenas unidades processadoras (PIRES et al., 2024; MARTINS et al., 2025).

Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um extrato corante natural a partir de morangos residuais, por extração sólido-líquido convencional mediada por NADES ChCl:LA, comparando seu desempenho ao do etanol 70% acidificado em duas proporções sólido:solvente. A hipótese central é que o NADES proporcione maior eficiência extratora de antocianinas, maior atividade antioxidante e coloração vermelha de maior intensidade cromática, viabilizando um processo transferível à agroindústria familiar por dispensar ultrassom, micro-ondas e solventes inflamáveis.

Material e Métodos

Morangos da cultivar San Andreas, provenientes de produtor orgânico de Rolante-RS e descartados por critérios estéticos, foram limpos manualmente e congelados a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até dois meses. No dia das extrações, os frutos foram triturados ainda congelados em liquidificador doméstico, sendo a extração conduzida imediatamente para minimizar a degradação enzimática das antocianinas. A matéria-prima foi caracterizada quanto a umidade ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante) e cinzas (mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

O NADES foi preparado a partir de cloreto de colina (HBA) e ácido láctico 85% m/m (HBD) na proporção molar 1:2, sob aquecimento gradual ($50\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) e agitação magnética por 30 a 60 min, até a obtenção de líquido homogêneo e transparente. Após resfriamento abaixo de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, adicionaram-se 20% m/m de água destilada para redução da viscosidade. O solvente de referência foi etanol 70% (v/v) acidificado com ácido cítrico 1% m/v, preparado no dia de uso. O NADES cloreto de colina:sorbitol (1:2) também foi sintetizado, mas descartado por viscosidade excessiva ($\sim 355\text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $17\text{ }^{\circ}\text{C}$), incompatível com as etapas de pipetagem e dosagem.

As extrações foram realizadas em duas proporções sólido:solvente, 1:10 e 1:20 (m/v), mantendo-se fixo o volume de solvente (150 mL) e variando-se a massa de polpa (15,0 e 7,5 g). As misturas foram agitadas em *shaker* orbital a 150 rpm por 15 min a $\sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, ao abrigo



da luz, e centrifugadas a 7000 rpm por 15 min. O sobrenadante constituiu o extrato corante, armazenado a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao abrigo da luz.

Os extratos foram caracterizados quanto a sólidos solúveis totais (com refratômetro da Atago, PAL-1), resíduo seco (gravimetria a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$), pH (com pHmetro da Digimed, DM-20), viscosidade dinâmica (viscosímetro rotacional, *spindle* 64, 30–200 rpm), antocianinas monoméricas totais (método do pH diferencial — AOAC 2005.02; LEE; DURST; WROLSTAD, 2005), polifenóis totais (Folin–Ciocalteu a 765 nm, em equivalentes de ácido gálico, com curva de calibração de 10 a 60 mg L^{-1} e $R^2 = 0,9992$; SINGLETON; ROSSI, 1965) e atividade antioxidante (DPPH a 517 nm, com desconto do branco de cor, indispensável para os extratos NADES) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995).

A cor instrumental foi medida por colorimetria CIELab com colorímetro portátil (Delta Color, Colorium 7 d, geometria $d/0^{\circ}$, $n \geq 5$ leituras por amostra) no Dia 0 e após sete dias a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtendo-se L^* , a^* , b^* , C^* e a diferença total de cor ΔE^* . Vitamina C e perfil de compostos fenólicos foram determinados por HPLC-UV em laboratório externo (itt Nutrifer), nas amostras de proporção 1:10.

Todas as determinações foram feitas em triplicata e ao abrigo da luz. Os resultados são expressos como média $\pm$ desvio padrão e as comparações entre tratamentos foram realizadas por teste-t de *Student* bicaudal ($\alpha = 0,05$), adotando-se o teste pareado para a comparação Dia 0 vs. Dia 7 dentro de cada tratamento.

Resultados e Discussão

Os morangos apresentaram composição típica, com elevada umidade ($90,64 \pm 0,48\%$) e baixo teor de cinzas ($0,38 \pm 0,01\%$). O alto teor de água justifica o congelamento para conservação e a menor concentração de sólidos e compostos bioativos na polpa. A caracterização dos extratos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos extratos de morango residual obtidos com NADES CHCl_3 :LA e etanol 70% acidificado (média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$)

Parâmetro	NADES 1:10	NADES 1:20	Etanol 1:10	Etanol 1:20
Sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$)	$53,33 \pm 0,58$ ^{Ba}	$56,67 \pm 0,58$ ^{Aa}	$21,73 \pm 0,06$ ^{bB}	$21,93 \pm 0,06$ ^{aB}
Resíduo seco (% m/m)	$67,08 \pm 2,22$ ^{Aa}	$73,59 \pm 3,51$ ^{Aa}	$1,00 \pm 0,09$ ^{aB}	$0,96 \pm 0,05$ ^{aB}
pH	$\sim 1,64$	$\sim 1,64$	$\sim 3,94$	$\sim 3,94$
Viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$17,81 \pm 0,49$ ^{Aa}	$16,37 \pm 0,81$ ^{Ba}	$3,15 \pm 0,00$ ^{aB}	$2,31 \pm 0,00$ ^{bB}
Antocianinas totais (mg C3G L^{-1})	$22,54 \pm 2,02$ ^{Aa}	$12,75 \pm 0,82$ ^{Ba}	$8,96 \pm 0,10$ ^{aB}	$0,95 \pm 0,42$ ^{bB}
Polifenóis totais (mg EAG L^{-1})	$125,96 \pm 15,26$ ^{aB}	$98,16 \pm 2,09$ ^{bB}	$188,29 \pm 0,11$ ^{aa}	$171,50 \pm 0,79$ ^{ba}
Inibição do DPPH (%)	$91,47 \pm 0,28$ ^{Aa}	$90,85 \pm 0,85$ ^{Aa}	$44,56 \pm 3,95$ ^{bB}	$57,92 \pm 6,47$ ^{aB}
C^* – Dia 0	$31,41 \pm 0,72$ ^{Aa}	$27,74 \pm 0,59$ ^{Ba}	$5,24 \pm 0,29$ ^{aB}	$1,38 \pm 0,81$ ^{bB}
C^* – Dia 7	$27,78 \pm 1,98$ ^{Aa}	$26,00 \pm 0,50$ ^{Aa}	$1,51 \pm 0,48$ ^{aB*}	$2,01 \pm 0,88$ ^{aB*}
ΔE^* (Dia 0 $\rightarrow$ Dia 7)	$7,02 \pm 0,74$ ^{Aa}	$7,11 \pm 0,08$ ^{Aa}	$6,78 \pm 1,03$ ^{aa}	$6,32 \pm 2,15$ ^{aa}

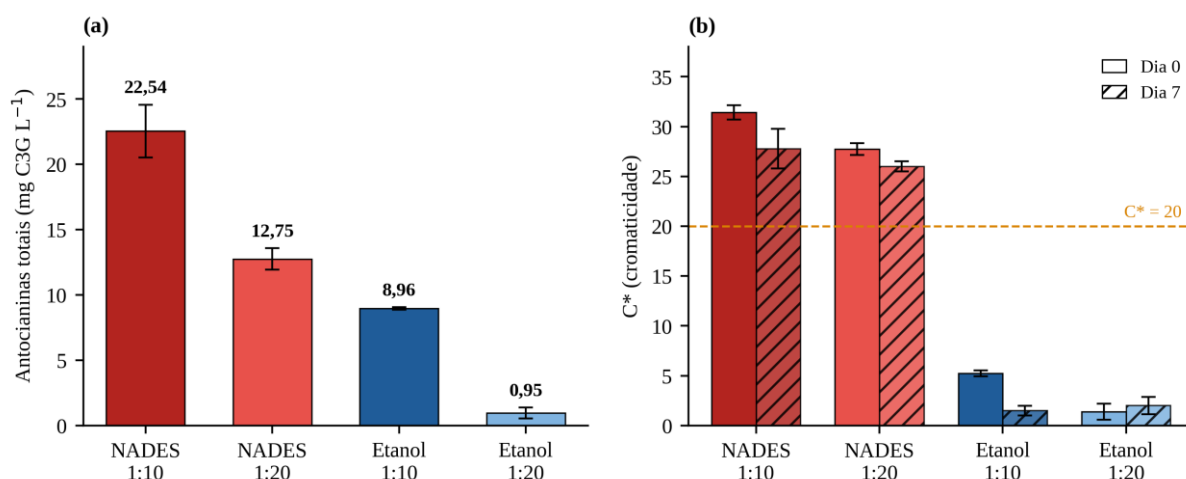
Letras iguais não diferem entre si (teste t, $p \geq 0,05$): maiúsculas comparam proporções do NADES; minúsculas, proporções do etanol; gregas, solventes na mesma proporção. Asterisco (Dia 7): diferença significativa vs. Dia 0 do mesmo tratamento (teste pareado, $p < 0,05$).

O resíduo seco e os sólidos solúveis foram significativamente maiores nos extratos NADES ($p < 0,05$) devido aos constituintes do próprio solvente. Assim, o rendimento

gravimétrico não foi considerado adequado, sendo a comparação entre solventes baseada nos teores de antocianinas e polifenóis. Nos extratos etanólicos, o solvente volatiliza integralmente a 105 °C, o resíduo seco de aproximadamente 1% corresponde principalmente aos açúcares, ácidos orgânicos e compostos fenólicos extraídos da polpa.

O NADES recuperou 2,5 vezes mais antocianinas que o etanol na proporção 1:10 (22,54 vs. 8,96 mg C3G L⁻¹; $p < 0,05$) e cerca de 13 vezes mais na proporção 1:20 (12,75 vs. 0,95 mg C3G L⁻¹; $p < 0,05$), conforme a Figura 1a. A diferença de aproximadamente duas unidades de pH entre os sistemas — 1,64 no NADES, decorrente do ácido láctico constituinte, e 3,94 no etanol acidificado — é determinante: apenas o primeiro situa-se na faixa ($\text{pH} \leq 2$) em que predomina o cátion flavílio. Soma-se a isso a rede supramolecular de ligações de hidrogênio do solvente, que favorece a solubilização de compostos polares. Os teores obtidos são coerentes com a ampla variação relatada para o fruto — de 8,5 a 65,9 mg de antocianinas por 100 g de massa fresca entre 27 cultivares (AABY et al., 2012) —, e situam-se abaixo dos valores descritos para extração assistida por ultrassom em morango fresco, o que é consistente com as diferenças metodológicas adotadas: extração convencional, frutos congelados e ausência de otimização de temperatura. O congelamento e o descongelamento reduzem o teor de antocianinas em relação ao fruto fresco (KLOPOTEK; OTTO; BÖHM, 2005), mas essas limitações foram deliberadas para manter o processo exequível na agroindústria familiar, e a vantagem do NADES manifestou-se mesmo sob elas — o que evidencia o papel determinante do solvente, e não apenas da matéria-prima, sobre a eficiência de extração.

Figura 1. (a) Antocianinas monoméricas totais e (b) cromaticidade C* no Dia 0 e após sete dias a -18 °C dos extratos de morango residual. Barras: média $\pm$ desvio padrão ($n = 3$); linha tracejada: limiar de trabalho C* = 20



A atividade antioxidante acompanhou o teor de antocianinas: os extratos NADES inibiram cerca de 91% do radical DPPH em ambas as proporções, sem diferença entre si ($p > 0,05$), contra 44,56% e 57,92% dos etanólicos. Em contrapartida, os extratos etanólicos apresentaram maior teor de polifenóis totais em ambas as proporções (188,29 e 171,50 vs. 125,96 e 98,16 mg EAG L⁻¹; $p < 0,05$ em todos os pares), o que se explica pela polaridade intermediária e pelo menor tamanho molecular do etanol, que lhe dão acesso a compostos fenólicos parcialmente apolares — ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis e taninos (OLIVA et al.,



2024) —, e também por possível interferência dos componentes do NADES na reação de Folin–Ciocalteu. Esse desacoplamento entre polifenóis totais e capacidade antirradical indica que a seletividade do NADES para antocianinas supera a eficiência quantitativa do etanol para compostos de menor potência antioxidante.

A colorimetria é o critério mais direto de qualidade do extrato como corante. No Dia 0, os extratos NADES apresentaram cromaticidade de 31,41 e 27,74, contra 5,24 e 1,38 dos etanólicos ($p < 0,05$ em ambos), coordenada a^* de 25,14 contra 4,92 na proporção 1:10 e luminosidade L^* menor (38,6–41,2 vs. 50,1–51,4), coerente com a maior absorção de luz por uma concentração mais alta de pigmento. Adotando-se $C^* = 20$ como limiar de trabalho para uma cor vermelha visivelmente saturada — valor conservador frente ao critério de C^* inferior a 30 associado na literatura à degradação cromática de extratos antociânicos de morango (TAGHAVI; PATEL; RAFIE, 2023) —, apenas os extratos NADES o superaram, e o fizeram nos dois tempos avaliados (Figura 1b). Cabe registrar que a leitura do Dia 0 foi realizada cerca de 24 h após a extração: nesse intervalo, o extrato etanólico já havia evoluído de coloração rosa-clara para praticamente incolor, enquanto o NADES manteve cor vermelha intensa.

Após sete dias, todos os tratamentos apresentaram ΔE^* superior a 6 — diferença perceptível a olho nu — sem diferença estatística entre eles ($p > 0,05$). Esse resultado, porém, não implica estabilidade equivalente. Primeiro, porque os patamares de partida são incomparáveis: o NADES 1:10 degrada de $C^* = 31,41$ para 27,78, ainda 5,3 vezes o C^* inicial do etanol 1:10, ao passo que este cai de 5,24 para 1,51, praticamente sem cor. Segundo, porque os padrões de degradação diferem qualitativamente: nos extratos NADES apenas L^* reduziu-se significativamente ($p < 0,05$), permanecendo a^* e b^* inalterados ($p > 0,05$) — ou seja, houve escurecimento sem perda de tonalidade vermelha; nos etanólicos, L^* , a^* e b^* caíram todos de forma significativa, caracterizando perda real de cor. O ΔE^* , isoladamente, não discrimina esses dois comportamentos, e sua interpretação exige o exame conjunto dos valores absolutos de C^* e a^* .

A análise por HPLC-UV reforçou a seletividade do solvente eutético. Catequina e ácido elágico foram detectados em teores semelhantes nos dois extratos (0,87 e 0,57 mg 100 g⁻¹ no NADES; 0,98 e 0,60 mg 100 g⁻¹ no etanólico), enquanto o ácido siríngico (2,13 mg 100 g⁻¹) e a vitamina C (0,63 mg 100 g⁻¹) foram quantificados apenas no extrato NADES, o que é coerente com o efeito protetor do meio fortemente ácido sobre o ácido ascórbico. Vale notar que o perfil por HPLC e o índice de Folin–Ciocalteu não são diretamente comparáveis: o primeiro quantifica compostos individuais previamente selecionados, e o segundo mede a capacidade redutora global da amostra, de modo que o maior valor de polifenóis totais no etanol não contradiz o perfil individual observado.

Do ponto de vista operacional, os extratos NADES (17,81 e 16,37 mPa·s) foram cerca de cinco a seis vezes mais viscosos que os etanólicos (3,15 e 2,31 mPa·s), mas permaneceram bem abaixo do limite prático de dosagem convencional (~50 mPa·s) e mantiveram comportamento aproximadamente newtoniano na faixa de 30 a 200 rpm, sendo compatíveis com incorporação em sucos, iogurtes, coberturas e recheios sem equipamentos específicos. A redução em relação ao NADES puro (36,6 mPa·s) evidencia o efeito diluidor da água incorporada e da própria polpa. O contraste com o sistema ChCl:sorbitol descartado (~355 mPa·s) mostra que a escolha do HBD (doador de ligações de hidrogênio) é, nesse contexto, tanto uma decisão de eficiência extrativa quanto de operabilidade.



Conclusões

O NADES de cloreto de colina e ácido láctico mostrou-se mais eficaz que o etanol 70% acidificado para a obtenção de corante antociânico a partir de morangos residuais, confirmando a hipótese inicial. Recuperou de 2,5 a 13 vezes mais antocianinas, alcançou cerca de 91% de inibição do radical DPPH contra 45 a 58% do etanol e foi o único solvente a gerar coloração vermelha de relevância comercial, mantida ao longo de sete dias de armazenamento e degradando-se por escurecimento, e não por perda de tonalidade. O maior teor de polifenóis totais dos extratos etanólicos não se converteu em poder corante nem em capacidade antioxidante. Entre as condições avaliadas, a proporção sólido:solvente 1:10 foi a mais adequada ao objetivo proposto: embora a proporção 1:20 consuma metade da matéria-prima, entrega extrato de menor saturação cromática.

A não inflamabilidade, o uso de componentes GRAS, o comportamento reológico newtoniano e a dispensa de ultrassom ou micro-ondas tornam o processo transferível a cooperativas e agroindústrias familiares, com potencial de extensão a outros segmentos que busquem substituir corantes sintéticos no atual cenário regulatório. Como limitações, destacam-se o lote único de frutos, o número reduzido de réplicas, o controle apenas parcial da interferência dos componentes do NADES nos ensaios de Folin–Ciocalteu e DPPH e o fato de as duas proporções terem sido obtidas variando a massa de polpa a volume de solvente constante, o que confunde o efeito da razão sólido:solvente com o da quantidade de matéria-prima. Recomendam-se a otimização por superfície de resposta, a validação dos protocolos analíticos para matrizes NADES, estudos de estabilidade acelerada, a avaliação da recuperação e reutilização do solvente e a aplicação dos extratos em matrizes alimentícias reais, com análise sensorial e de custo-benefício.

Referências

- AABY, K.; MAZUR, S.; NES, A.; SKREDE, G. Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch.) fruits: composition in 27 cultivars and changes during ripening. *Food Chemistry*, 132(1), 86–97, 2012.
- AIROUYUWA, J. O.; SIVAPRAGASAM, N.; REDHA, A. A.; MAQSOOD, S. Sustainable green extraction of anthocyanins and carotenoids using deep eutectic solvents (DES): A review of recent developments. *Food Chemistry*, v. 448, 139061, 2024.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28(1), 25–30, 1995.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). *SDG 12.3.1 – Global Food Losses*. Rome: FAO, 2025.
- FDA. FDA to revoke authorization for the use of Red No. 3 in food and ingested drugs. Silver Spring: U.S. Food and Drug Administration, 2025.
- KLOPOTEK, Y.; OTTO, K.; BÖHM, V. Processing strawberries to different products alters contents of vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(14), 5640–5646, 2005.
- LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method. *Journal of AOAC International*, 88(5), 1269–1278, 2005.



MARTINS, K. P.; BRITO, N. L. H.; COSTA, G. B.; RAMOS, J. S. et al. Natural deep eutectic solvents (NADES) in food systems: emerging applications, extraction efficiency, safety concerns, and regulatory challenges. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2025. DOI: 10.1021/acs.jafc.5c11656.

OLIVA, E.; MIR-CERDÀ, A.; SERGI, M.; GRANADOS, M.; SENTELLAS, S.; SAURINA, J. Green extraction of phenolic compounds from strawberry waste based on natural deep eutectic solvents. *International Journal of Food Science and Technology*, 59(6), 3967–3977, 2024.

PIRES, I. V.; SILVA, L. H. M.; RODRIGUES, A. M. C.; SALDAÑA, M. D. A. Natural deep eutectic solvents for anthocyanin extraction from agricultural sources: process parameters, economic and environmental analysis, and industrial challenges. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 23(6), e70057, 2024.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144–158, 1965.

TAGHAVI, T.; PATEL, H.; RAFIE, R. Extraction solvents affect anthocyanin yield, color, and profile of strawberries. *Plants*, 12(9), 1833, 2023.