

SÍNTSE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS NATURAIS PROFUNDOS (NADES) PARA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE LÚPULO

Rafael Leme¹ & Stanislau Bogusz Junior²

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

¹ rafael2.leme@usp.br; ² stanislau@iqsc.usp.br

Objetivos

Os compostos bioativos do lúpulo (*Humulus Lupulus L.*) têm sido investigados devido às suas propriedades biológicas (Durello, et al., 2019). No entanto, para que possam ser utilizados, estes compostos precisam ser extraídos do material vegetal pelo uso de solventes orgânicos. Os solventes orgânicos clássicos são comumente classificados como tóxicos, explosivos e poluentes. Neste sentido, o emprego de solventes eutéticos naturais profundos (NADES) é uma alternativa promissora aos solventes orgânicos convencionais, uma vez que os NADES são considerados solventes verdes, ecologicamente corretos, não tóxicos, não voláteis e não inflamáveis. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e empregar NADES para extração de compostos bioativos do lúpulo.

Métodos e Procedimentos

Foram sintetizados diferentes NADES a base de misturas ternárias de cloreto de colina (CC), água e ácidos orgânicos (ácido tartárico (TAR), ácido cítrico (CIT) e ácido lático (LAT)). Os NADES foram preparados segundo o procedimento descrito por Dai et al. (2013). Neste procedimento, os componentes doadores de ligações de hidrogênio (HBD) e os aceptores de ligações de hidrogênio (HBA) e a água foram misturados em razões molares conhecidas (1:1:0,2). Os componentes individuais foram misturados sob agitação magnética em banho-maria a 60 °C até a formação de um líquido transparente e homogêneo. Após o processo de síntese os NADES foram caracterizados quanto a sua densidade com uso de picnômetro e balança analítica, pH, usando um medidor de pH digital, viscosidade, empregando um reômetro de deformação controlada AR-1000N onde a reologia foi avaliada em função de diferentes temperaturas (20 a 55 °C) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). Todas análises foram realizadas em triplicata.

Os NADES preparados e caracterizados foram utilizados para extrair os compostos fenólicos do lúpulo usando a extração assistida por ultrassom com as seguintes condições de extração: 500 mg de lúpulo na forma de pó foram misturados com 10 g de NADES em banho ultrassônico a 45°C por 25 min. Após a extração, as misturas foram centrifugadas a 11.000 RPM por 20 min, e o sobrenadante foi coletado e submetido novamente a centrifugação. Para fins de comparação, as mesmas condições foram adotadas utilizando um solvente convencional, isto é, solução hidroetanólica 60% (v/v). Os extratos foram armazenados a 4°C ao abrigo da luz.

Resultados

Todos os NADES sintetizados (Figura 1) apresentaram-se como líquidos homogêneos e transparentes após 40 minutos de agitação e aquecimento a 60 °C. Os NADES apresentaram pH < 1 e densidade superior à da água (0,992 g mL⁻¹) sendo que seus valores de densidade foram de 1,377 ± 0,001 g mL⁻¹ (CC-LAT), 1,667 ± 0,003 g mL⁻¹ (CC-TAR) e 1,690 ± 0,002 g mL⁻¹ (CC-CIT) (Tabela 1).

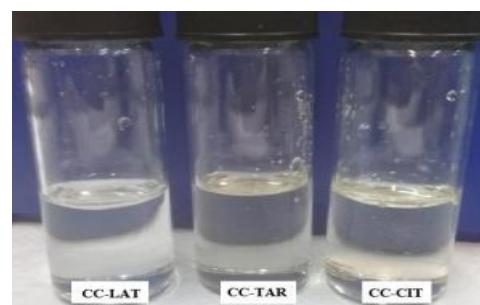


Figura 1. Fotografia dos NADES preparados.

A viscosidade dos NADES é um parâmetro que pode ser modificado de acordo com a quantidade de água, a natureza da espécie doadora de hidrogênio e a temperatura.

Os NADES mostram um perfil viscosidade x temperatura exponencialmente decrescente (Figura 2). Para os ensaios de viscosidade e densidade, verificou-se que a maior viscosidade foi observada para a amostra CC-CIT ($0,43 \pm 0,02$ Pa s), que também apresentou a maior densidade. Para os NADES CC-CIT e CC-TAR foi observada uma maior diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, enquanto que a viscosidade do CC-LAT permaneceu praticamente constante em toda faixa de temperatura estudada, sendo a ordem de viscosidade a 50 °C: CC-CIT>CC-TAR>CC-LAT.

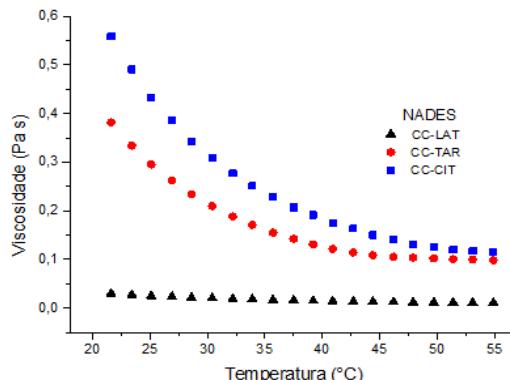


Figura 2. Curvas de viscosidade em função da temperatura obtida por reologia para os NADES.

Tabela 1. Características físico-químicas dos NADES sintetizados.

NADES	pH	Densidade (g mL ⁻¹)	Viscosidade (Pa s)	
			25 °C	50 °C
CC-LAT	<1	$1,377 \pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$	$0,012 \pm 0,001$
CC-TAR	<1	$1,667 \pm 0,003$	$0,296 \pm 0,003$	$0,10 \pm 0,02$
CC-CIT	<1	$1,690 \pm 0,002$	$0,43 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$

Após a síntese dos NADES, eles foram utilizados no processo de extração dos compostos bioativos do lúpulo utilizando-se também a solução hidroetanólica (60% v/v) como controle, obtendo-se os extratos na forma líquida (Figura 3).

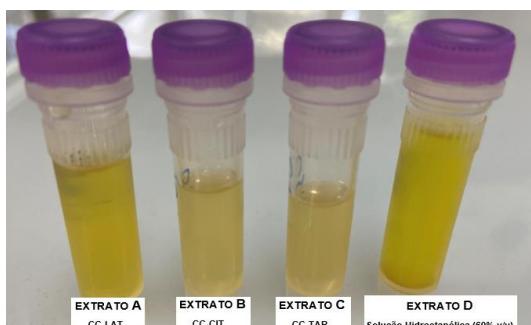


Figura 3. Fotografia dos extratos obtidos.

Os NADES foram também caracterizados por RMN ¹H e espectroscopia de infravermelho (FT-IR). Os extratos obtidos foram avaliados quanto ao conteúdo total de fenólicos e capacidade antioxidante frente ao radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) e RMN ¹H. Estas últimas caracterizações estão em fase de interpretação.

Conclusões

Foi possível obter os NADES a base de cloreto de colina, ácidos orgânicos e água de forma simples, apenas misturando e fundindo os componentes em banho-maria. A caracterização química dos NADES revelou pH menor que 1 e densidade maior que da água, bem como viscosidade reduzida para o NADES a base de cloreto de colina e ácido cítrico. Para a próxima etapa desta pesquisa serão concluídas as caracterizações dos materiais e os extratos serão enviados para a Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP para serem encapsulados e testados nos 'organs on a chip'.

Referências bibliográficas

- [1] Durello, R. S.; Silva, L. M.; Bogusz, S. Química do lúpulo. Química Nova, 42, 900-919, 2019.
- [2] Earle, M. J. & Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure Appl Chem 72, 1391–1398, 2000.
- [3] DAI, Yuntao, et al. Natural deep eutectic solvents and their application in natural product research and development. Analytica Chimica Acta, 766, 61– 68, 2013.