

INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE BIOCOMPOSTOS PRESENTES NA FOLHA DE ERVA MATE UTILIZANDO DIFERENTES SOLUÇÕES EXTRATORAS

MOISE DOSSOUS^{1,2*}, GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS^{2,3}

1 Introdução

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) é uma espécie arbórea de grande importância econômica, ambiental, social e cultural para regiões do Brasil, Argentina e Paraguai. Esta planta integra um dos mais tradicionais sistemas agroflorestais do Brasil, sendo uma das espécies que concorre para a manutenção do pequeno produtor no meio rural. A composição da erva-mate possui polifenóis, flavonoides, metilxantinas e saponinas, além de propriedades funcionais e biológicas devido aos compostos fenólicos (DUTRA, 2010).

Diferentes metodologias são utilizadas para extrair os compostos bioativos presentes nas matrizes vegetais. Estudos sobre extratos de erva-mate, apresentaram que a quantificação de compostos bioativos varia de acordo com o cultivo da planta, localização e o tipo de solvente utilizado para a extração (CARVALHO et al., 2018). Os solventes convencionalmente utilizados para extração de compostos bioativos são solventes orgânicos como etanol, acetona, metanol, devido aos elevados rendimentos obtidos. No entanto, estes solventes apresentam desvantagens como não serem biodegradáveis, tenderem a se acumular na atmosfera em razão das suas baixas pressões de vapor, e em geral serem inflamáveis (SOUZA, 2019). Desta forma, a pesquisa por solventes não convencionais destaca-se como opção de soluções extratoras de compostos bioativos, como líquidos iônicos, solventes eutéticos profundos (DES-Deep Eutetic Solvents) e combinações de solventes convencionais com ácidos orgânicos.

2 Objetivos

Avaliar o potencial de extração de compostos fenólicos e flavonoides totais presentes na Erva-mate, utilizando diferentes solventes não convencionais e estudar sua cinética de extração.

3 Metodologia

¹Graduando em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Laranjeiras do Sul, contato: dossusmoise@gmail.com

² Grupo de Pesquisa: Produção, transformação e armazenamento, campus Laranjeiras do Sul,

³Doutor Engenharia Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientador**

As folhas de erva-mate foram doadas por indústria ervateira local, higienizadas com solução de hipoclorito de sódio 1%, secas em estufa com circulação de ar forçado (30 °C/ 4 dias), trituradas em moinho de facas (American Lab). As partículas com granulometria entre 40 a 120 Mesh foram embaladas e armazenadas em ultrafreezer (-80°C). As demais partículas foram descartadas. Os solventes não convencionais foram sintetizados da seguinte forma: Os DES's foram sintetizados (1:1 m/m) a partir do cloreto de colina (ChCl) combinados com: etanol, ácido láctico, glicerina, ácido cítrico e ácido oxálico utilizando o método de aquecimento descrito por DAI (2013). Este mesmo método foi utilizado para sintetizar o solvente proveniente da associação entre solvente orgânico e ácido orgânico (etanol + ácido cítrico). Após combinações, as misturas foram agitadas (220 rpm a 50 °C) até homogeneização. Todos os solventes utilizados foram diluídos em água (1:1), inclusive o líquido iônico cloreto de colina e o solvente orgânico etanol. Os extratos foram obtidos a partir de 1 g de erva-mate e 40 g de solvente convencional e não convencional. A condução dos ensaios ocorreu em incubadora com agitação orbital (100 rpm, 35 °C, 5 h). As soluções foram centrifugadas por 20 min. O volume dos extratos foi aferido, e armazenados em ultrafreezer (-80 °C).

A cinética de extração foi realizada a partir de 1 g de erva-mate e 40 g do DES ChCl + ácido láctico, nas condições de 35 °C e 100 rpm. As amostras foram coletadas nos tempos 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 minutos. Modelos matemáticos-físicos (pseudo-primeira e segunda ordem) foram utilizados para descrever matematicamente o processo de extração. A Tabela 1 apresenta os modelos matemáticos utilizados.

Tabela 1. Modelos matemáticos-físicos estudados.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem
$C(t) = C_{eq} (1 - e^{-k_1 t})$	$C(t) = \frac{C_{eq}^2 k_2 t}{1 + C_{eq} k_2 t}$

Em que t é o tempo de extração (min), C(t) é a concentração dos solutos extraídos em função do tempo (mg 100g⁻¹), C_{eq} é a concentração dos solutos extraídos no equilíbrio (mg 100g⁻¹), k₁ é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e k₂ é a constante cinética de pseudo-segunda ordem (100g mg⁻¹ min⁻¹).

A determinação dos compostos fenólicos foi realizada através do método Folin-Ciocalteu em microplaca, descrito por BUCIC-KOJIC et al., (2007). Os resultados foram expressos em equivalência de mg de ácido gálico por 100 g de erva-mate (mg EAG 100 g⁻¹).

A determinação dos flavonoides totais foi realizada utilizando a metodologia de ZHISHEN; MENGCHENG; JIANMING (1999). Os resultados foram expressos em equivalência de mg de catequina por 100 g⁻¹ (mg ECA 100 g⁻¹).

4 Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizada a investigação da extração de compostos fenólicos e flavonoides totais presentes nas folhas de erva-mate utilizando diversos solventes não convencionais sintetizados, como: líquido iônico (ChCl), solventes eutéticos profundos (ChCl + etanol, ChCl + ácido láctico, ChCl + glicerina, ChCl + ácido cítrico, ChCl + ácido oxálico), solvente combinado de solução hidroalcoólica com ácido orgânico (etanol + ácido cítrico). A Tabela 2 apresenta os resultados dos extratos de erva-mate obtidos por estes solventes não convencionais e de um solvente orgânico convencional (etanol) a fim de comparação.

Tabela 2. Volume final de extrato, concentração de compostos fenólicos e concentração de flavonoides para extrato de erva-mate utilizando diferentes solventes

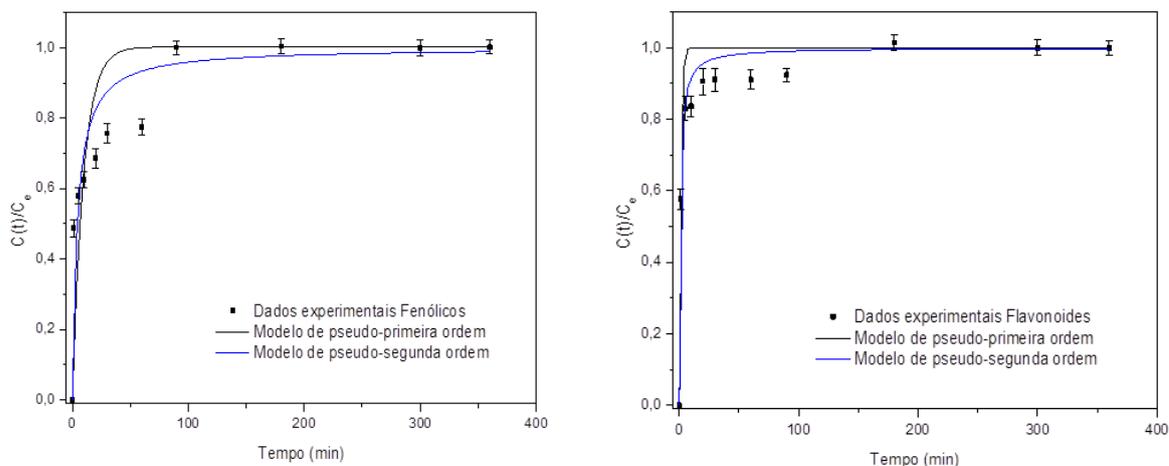
Solventes	Volume de extrato (mL)	Compostos Fenólicos (mg EAG/100g)	Flavonoides totais (mg ECA/100g)
Etanol	20,3	9.832 ± 58	35.023 ± 1.521
ChCl	27,2	6.522 ± 48	68.646 ± 1.889
ChCl + Etanol	25,6	12.927 ± 77	76.312 ± 2.106
ChCl + Ácido láctico	26,5	27.114 ± 150	140.989 ± 8.952
ChCl + Glicerina	33,0	17.685 ± 86	96.850 ± 5.102
ChCl + Ácido cítrico	30,5	9.973 ± 55	76.714 ± 2.258
ChCl + Ácido oxálico	31,1	16.745 ± 81	75.045 ± 10.965
Etanol + Ácido cítrico	24,0	7.263 ± 43	49.843 ± 1.742

Os resultados mostraram que os solventes não convencionais apresentaram em sua maioria, uma extração de compostos fenólicos e flavonoides totais superiores ao solvente orgânico convencional. Este resulta indica a importância da busca por novos solventes que consigam interagir com as diversas moléculas de compostos bioativos presentes nas plantas.

O solvente não convencional que apresentou maior eficiência de extração foi o DES ChCl + Ácido Láctico, extraíndo aproximadamente 176% e 300% de compostos fenólicos e de flavonoides totais, respectivamente, a mais que o solvente convencional.

Em seguida foi realizado o estudo cinético de extração, utilizando o DES ChCl + Ácido láctico, por ter sido o solvente não convencional estudado que obteve melhor performance de extração. Os resultados experimentais da cinética de extração e ajustes dos modelos matemáticos são apresentados na Figura 1.

Figura 1. Cinética de extração de compostos fenólicos e flavonoides totais.



Conforme Figura 1, o rendimento de extração aumentou com o passar do tempo até atingir equilíbrio para ambos os compostos: fenólicos 27.000 mg EAG 100 g⁻¹ a 90 min e flavonoides totais 141.000 mg ECA 100 g⁻¹ a 180 min. A Tabela 3 apresenta os resultados e parâmetros ajustados dos modelos matemáticos.

Tabela 3. Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Modelos	Parâmetros	Compostos Fenólicos	Flavonoides totais
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,105±0,003	0,783±0,038
	C_{eq} (mg AG 100 g ⁻¹)	27269	141413
	R^2	0,67	0,91
Pseudo-segunda ordem	k_2 (min ⁻¹)	0,23±0,01	1,09±0,19
	C_{eq} (mg AG 100 g ⁻¹)	27259	141424
	R^2	0,83	0,97

Pela Tabela 3, avaliando os coeficientes de determinação (R^2), o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais para ambos os componentes. Os dois modelos apresentaram valores para a concentração de equilíbrio (C_{eq}) próximos aos valores experimentais. É possível observar que ambos os modelos ajustaram-se melhor aos dados cinéticos de extração de flavonoides totais do que com compostos fenólicos.

O modelo de pseudo-primeira avalia se a cinética é prioritariamente controlada por difusão extrapartícula, e independe da concentração de solvente. Como este modelo foi o que apresentou pior ajuste, pode-se sugerir que o fenômeno de transferência de massa é dependente das condições de difusão intrapartícula. As constantes cinéticas (k_1 e k_2) representam a velocidade de extração. Observa-se que $k_2 > k_1$, que corrobora que o modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor o processo, uma vez que a extração foi rápida.

5 Conclusão

Os solventes não convencionais apresentaram potencial para extração de compostos fenólicos e flavonoides totais ao se comparar com solvente orgânico convencional. O DES

ChCl + Ácido láctico foi o solvente não convencional mais efetivo na extração. A cinética de extração para este solvente mostrou que o tempo de equilíbrio variou entre os compostos extraídos e o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem.

Referências Bibliográficas

BUCIĆ-KOJIĆ, A; PLANINIĆ, M; TOMAS, S; BILIĆ, M; VELIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 236-242, 2007.

CARVALHO, M. T., BERGAMASCO, R., GOMES, R. G. Métodos de extração de compostos bioativos: Aproveitamento de subprodutos na agroindústria – Review. **Revista Uningá**, 33, 1, 66-84, 2018.

DAI, Y., SPRONSEN, J., WITKAMP, G. J., VERPOORTE, R., CHOI, Y. H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green Technology, **Analytica Chimica Acta**, Leiden University, The Netherlands, v. 766, p. 61-68, 2013.

DUTRA, F. L. G; HOFFMANN-RIBANI, R.; RIBANI, M. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante estacionamento da erva-mate. **Quimica Nova**, v. 33, n. 1, p. 119-123, 2010.

SOUZA, P. P. Capacidade de soluções envolvendo ácidos orgânicos na extração de antocianinas presentes nas cascas da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) e nas folhas do repolho roxo (*Brassica oleracea*). Dissertação Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, UDESC, 2019.

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, 1999.

Palavras-chave: Erva-mate, Compostos fenólicos, Flavonoides totais, Solventes Eutéticos Profundos.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2022 - 0437

Financiamento

Somente para bolsistas: PIBIS Fundação Araucária.