

Avaliação de solventes eutéticos profundos (DES) tipo V no fracionamento da cera de cana-de-açúcar

Palavras-Chave: Solvente Eutético Profundo, Octacosanol, Cana-de-Açúcar

Autores(as):

Vinicius Kogati Iwama, FEQ - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Patricia Fazzio Martins Martinez, (orientadora), FEQ - UNICAMP

Dr^a. Giselle de Araujo Lima e Souza (co-orientadora), FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O Brasil é um dos principais produtores de cana-de-açúcar e seus derivados do mundo, sendo essa indústria responsável por gerar uma grande quantidade de resíduos agroindustriais. Um desses resíduos é a casca da cana-de-açúcar, da qual é possível extrair a cera de cana, que ao ser fracionada é fonte de policosanol, uma mistura de álcoois graxos de cadeia longa, cujo principal constituinte é o octacosanol, um álcool graxo de 28 carbonos. Este composto possui um grande valor agregado para a indústria farmacêutica, devido ao seu potencial para a redução do colesterol, da pressão arterial e dos triglicérides [2]. No entanto, o processo atual de extração do octacosanol utiliza uma grande quantidade de etanol e possui baixa eficiência [2]. Além disso, há métodos que usam solventes fósseis [1] que prejudicam o meio ambiente, o que ressalta a necessidade de técnicas mais sustentáveis. Desta forma, neste trabalho, foram estudados 3 solventes eutéticos profundos (DES) como solvente para a extração do octacosanol. Os DES são considerados solventes “verdes”, pois são produzidos a partir de matérias-primas renováveis de baixo custo e sua produção é simples, já que consiste na mistura e homogeneização de seus componentes. Os tipos de DES diferem entre si devido à natureza de seus precursores, sendo que o tipo V é produzido a partir de dois compostos não iônicos. Esse tipo de DES se destaca por ser atóxico, produzido a partir de componentes naturais baratos e, normalmente, apresenta características hidrofóbicas. Os DES utilizados neste trabalho foram: Timol:Mentol (TIM:MEN), Timol:Ácido decanóico (TIM:AD), e Mentol:Ácido decanóico (MEN:AD), todos na proporção molar de 1:1.

METODOLOGIA:

Preparo do DES: Cada um dos DES utilizados neste trabalho foi obtido a partir da mistura de seus componentes na proporção molar de 1:1. A mistura foi colocada sob aquecimento a 50°C e agitação constante até a formação de uma solução homogênea, sem a presença de resíduos sólidos. As combinações produzidas foram Timol:Ácido decanóico (TIM:AD), Timol:Mentol (TIM:MEN) e Mentol:Ácido decanóico (MEN:AD). Além disso, também foi preparada uma solução aquosa de etanol 95% (v:v), que foi testada para extração de octacosano

Fracionamento da cera: Em seguida, realizamos a etapa de fracionamento da cera em que 500 mg de cera, extraída e purificada, foram adicionadas em um frasco de vidro com uma barra magnética juntamente com o solvente (DES ou etanol 95%). O solvente foi adicionado nas proporções de 7:1 e 14:1 (v/m). Em seguida, o frasco foi colocado sob agitação lenta e aquecimento em banho maria em duas temperaturas diferentes (25°C e 80°C) por 30 minutos. Depois, a agitação foi desligada e então a mistura ficou descansando por 30 minutos, sob a mesma temperatura de agitação, até a separação de fase. Por fim, retirou-se uma alíquota da fase superior obtida, que foi armazenada no freezer para análise posterior.

Derivatização das amostras: Para a realização da análise cromatográfica, foi necessário realizar a reação de derivatização da fase superior para promover a separação cromatográfica. Neste caso, utilizou-se a reação de sililação para derivatizar os alcoóis graxos, substituindo os hidrogênios ativos por um grupo trimetilsilil [-Si(CH₃)₃]. Para realizar essa reação, dissolveu-se 100 µL da amostra da fase superior em 5 mL de uma mistura de clorofórmio e hexano (1:1, v/v). Em seguida, adicionou-se 200 µL do derivatizante N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA) e a mistura foi submetida a agitação e aquecimento a 50°C durante 30 minutos.

Construção da curva de calibração de octacosanol: Para quantificação do octacosanol, construiu-se uma curva de calibração. Primeiro, realizou-se a sililação do padrão de octacosanol (30 mg) com 4 ml de uma mistura de clorofórmio:hexano (1:1, v/v) e 300 µL de N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA), mantendo a mistura sob agitação a 50 °C por 30 minutos. Após a sililação, o octacosanol derivatizado foi transferido para um balão volumétrico de 25 ml que foi completado com clorofórmio:hexano (1:1, v/v), resultando em uma solução estoque do padrão de octacosanol de 1,2 mg/ml. A curva de calibração foi então elaborada por meio da diluição da solução estoque, transferindo alíquotas de 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml e 7 ml da solução estoque para balões volumétricos de 10 ml e completando com clorofórmio:hexano (1:1, v/v).

Análise cromatográfica: Para a identificação e quantificação dos componentes da fase superior obtida utilizou-se a técnica de CG-MS equipada com uma coluna capilar de sílica fundida cedida pelo CPQBA. Foram injetadas alíquotas de 2 µL, com modo split (50:1) e utilizou-se hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor até o detector foi de 320°C. O espectrômetro de massas operou com intervalo de varredura de aquisição de massas na faixa de 30-600 u.m.a (unidade de massa atômica). A identificação foi realizada comparando diretamente os picos gerados pelo MS com aqueles obtidos pelo banco de dados da biblioteca NIST-11.

Avaliação da solubilidade do policosanol: A predição da interação entre o policosanol (soluto) e os solventes foi feita com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen, que identifica três principais tipos de interações intermoleculares determinantes nas forças coercivas: forças dispersivas (δ_D), interações polares (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H). Solventes e solutos são representados como pontos em um espaço tridimensional, onde cada dimensão corresponde a uma das interações intermoleculares. A proximidade desses pontos indica a eficácia da solubilização. A distância entre os pontos foi calculada usando a equação 1.

$$Distance = [4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2]^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

A avaliação da afinidade do solvente pelo soluto foi avaliada pelo parâmetro RED (Equação 2) em que Ra é a distância calculada acima e Ro representa o raio de interação do octacosanol, sendo que, se o valor de RED for menor que 1, a afinidade entre soluto e solvente é alta.

$$RED = \frac{R_a}{R_o}$$

Equação 2

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com os dados dos parâmetros de Hansen levantados da literatura (Ríos et al., 2022, Pestana, 2020, Hernández et al., 2021) calculou-se o valor de R_a e RED para os solventes utilizados tendo como referência o octacosanol como soluto (Tabela 1).

Substância	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	R_a	RED
Octacosanol	15,90	1,70	4,50	9,6 (R_o)	-
TIM:MEN (1:1)	17,01	3,92	1,39	4,419	0,460
TIM:AD (1:1)	16,81	4,22	9,17	5,610	0,584
MEN:AD (1:1)	15,98	3,90	9,57	5,529	0,576
Etanol 95%	15,785	9,16	20,165	17,352	1,807

Tabela 1 - Parâmetros de Hansen, R_a e RED

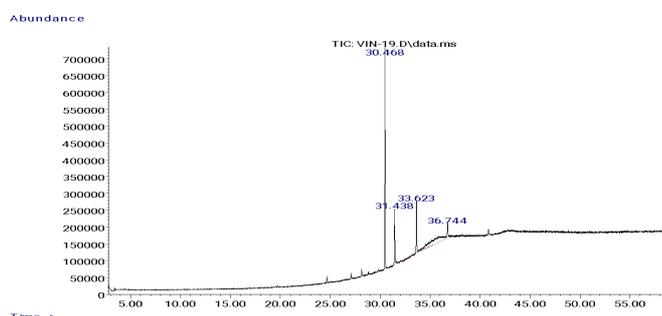
Os valores de RED dos DES foram inferiores a 1, indicando que todos os solventes eutéticos profundos testados são, teoricamente, solventes altamente eficientes para o octacosanol. Já o etanol apresentou um valor de RED superior a 1, sugerindo que não é um bom solvente para o policosanol.

Ao realizar o fracionamento a 25°C, observou-se que ocorreu a separação de fase com todos os solventes utilizados. No entanto, o tempo de separação variou significativamente entre os solventes testados. Enquanto a separação com etanol foi concluída em aproximadamente 30 minutos, a utilização de DES resultou em um processo muito mais demorado, levando mais de um dia para completar a separação. Além disso, no caso dos solventes eutéticos profundos, ao avaliar diferentes proporções de solvente, constatou-se que as soluções com uma proporção de 14:1 apresentaram uma fase superior menos viscosa em comparação com aquelas realizadas na proporção de 7:1, facilitando a separação das fases.

O fracionamento realizado a temperatura de 80°C evidenciou, a formação de uma única fase para todos os solventes, com a cera se solubilizando completamente, ou seja, não ocorreu o seu fracionamento. A única exceção foi o fracionamento utilizando o etanol 95% com proporção de 14:1, onde ocorreu a formação de duas fases.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, constatou-se a necessidade da etapa de derivatização da fase superior. Sem a reação de derivatização, não foi possível identificar o octacosanol nas amostras analisadas, apenas os aldeídos C-28 e C-30 (Figura 1 e Tabela 2). Além disso, determinou-se que a quantidade ideal de amostra e MSTFA (agente derivatizante) seria 100 µL e 200 µL, respectivamente.

a)



b)

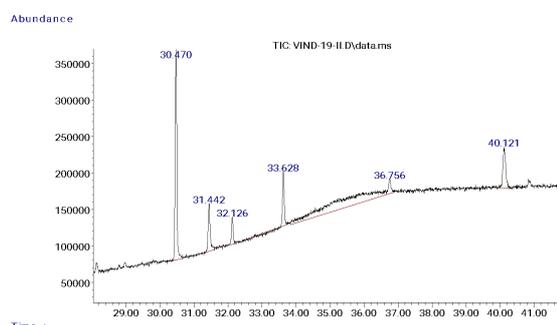


Figura 1 - Cromatograma da amostra (a) não derivatizada (b) derivatizada.

t_R (min)	Identificação	% relativa	Fórmula molecular	MM
30,47	Aldeído do C-28	39,96	$C_{28}H_{56}O$	408
31,44	n.i.	12,96	-	-
32,13	Octacosanol trimetilssilano	3,76	$C_{28}H_{57}OSi(CH_3)_3$	482
33,62	Aldeído do C-30	8,43	$C_{30}H_{60}O$	436
36,75	n.i.	38,65	-	-
40,12	n.i.	9,48	-	-

Tabela 2 - Analitos identificados nas amostras

Em seguida, construiu-se a curva de calibração do octacosanol (Figura 2).

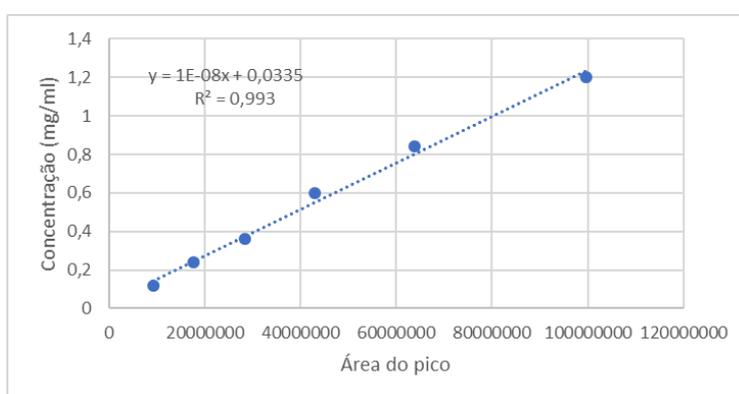


Figura 2 - Curva de calibração do octacosanol

Com a análise das amostras (Tabela 3), os resultados de concentração de octacosanol por ml de solvente (\bar{x}) apresentaram altos valores de desvio padrão (s). A hipótese é que o tempo de descanso não foi suficiente para separação das fases líquida e sólida. Deste modo, os ensaios serão repetidos adicionando-se uma etapa de centrifugação na metodologia de fracionamento da cera:

Solvente	Volume de solvente	\bar{x} (mg/mL)	s (mg/mL)
TIM:MEN	3,5 ml	0,09	0,02
	7 ml	0,10	0,05
MEN:AD	3,5 ml	0,09	0,03
	7 ml	0,02	0,04
TIM:AD	3,5 ml	0,14	0,05
	7 ml	0,12	0,1

Tabela 3 - Concentração de octacosanol extraída da cera de cana-de-açúcar à 25 °C

Entre os resultados obtidos, não foi possível identificar a presença de octacosanol na amostra extraída com etanol. Uma possível explicação é que o etanol não é um solvente eficiente para a extração de policosanol, que está de acordo com a teoria de Hansen, pois o RED é maior que 1.

CONCLUSÕES:

A eficiência dos diferentes DES foram semelhantes, sendo praticamente o mesmo se considerarmos o desvio padrão, porém o TIM:AD foi o que apresentou o maior valor. Além disso, não houve diferenças significativas na extração ao variar as proporções de solvente e cera, com todos os resultados próximos a 0,1 mg/ml. A análise preditiva de Hansen mostrou que os DES superaram o etanol, com resultados e constantes RED próximos, com isso sendo provado pelos resultados do experimento. Para reduzir desvios padrões na concentração de octacosanol, as amostras serão reavaliadas com uma etapa de centrifugação de 10 minutos a 10.000 rpm após o fracionamento da cera. As análises ainda estão em andamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] WADA, J. K. A. **Processo simplificado para obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada** (2008). Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/411322>. Acesso em: 20 ago. 2023.
- [2] HENRIQUES, J. D. DE O. **DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLICOSANOL A PARTIR DA CERA DA CASCA DA CANA-DE-AÇÚCAR** (2021). Disponível em: <https://www.repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1169659>. Acesso em: 20 ago. 2023.
- [3] RÍOS, M. D. DE LOS et al. **Obtaining a Fraction of Sugarcane Wax Rich in Policosanol by Using Ethanol as Solvent: Results Interpretation through Hansen's Solubility Theory** (2022). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c02314>. Acesso em: 23 dez. 2023.
- [4] PESTANA, S. C. **Development of Green Solvents for Depolymerization of Polyesters** (2020). Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1689244997261298/Resumo%20Alargado%20-%20Samuel%20Pestana%20N68560.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2024.