

## **EFEITOS DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS UTILIZANDO OS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

**Marina Melliny Guimarães de Freitas, Carmem Torres Guedes, Giovana Frigo, Jaqueline Ferreira Silva, Maria Eduarda Sérgio e Mônica Regina da Silva Scapim**

**RESUMO:** Solventes ambientalmente aceitáveis estão sendo desenvolvidos e estudados, dentre esses os solventes eutéticos profundos (DES), se destacam como um dos solventes verdes mais proeminentes em relação aos seus aspectos ecologicamente corretos e eficiência de extração. Os compostos bioativos são caracterizados como substâncias com atividades biológicas, atuando em processos metabólicos, desempenhando atividades antioxidantes que são relevantes para a manutenção da saúde. As antocianinas são pigmentos naturais pertencentes ao grupo flavonoide, encontrados principalmente em frutas, vegetais e flores. Além disso, devido as características da cor, as antocianinas tem sido de grande potencial para o desenvolvimento de produtos alimentícios mais atraentes e saudáveis, atuando como substituto aos corantes sintéticos convencionais. O presente trabalho teve como objetivo explicar sobre os solventes eutéticos profundos e expor através de uma revisão bibliográfica o processo de extração de antocianinas utilizando os DES. Foi realizada uma busca sistemática de artigos científicos em fevereiro de 2023 para pesquisa bibliográfica na plataforma eletrônica ScienceDirect sobre a extração de antocianinas utilizando os solventes eutéticos profundos. Os artigos para esse estudo foram publicados entre 2019 a 2023, além disso, os artigos incluídos nessa revisão foram de pesquisa, para a busca usou-se como filtros os seguintes termos: "Deep eutectic solvents", "Anthocyanins". O cloreto de colina é um sal de amônio quaternário que se destaca como o (HBA) mais empregado na preparação de solventes eutéticos profundos (Tabela 1), além disso, é economicamente viável, atóxico e biodegradável. No que se refere aos métodos de extração o mais utilizado no estudo foi a assistida por ultrassom, desse modo, podemos ressaltar tal método de baixo custo quando se comparado aos demais métodos de extração não-convencionais, bastante compatível com diferentes solventes, prático e versátil tanto em escala laboratorial e industrial. Assim, em meio as várias aplicações das antocianinas, se faz importante explorar os diferentes métodos de extração de antocianinas a base de solventes eutéticos profundos, pois as variadas formas de extração observadas nos trabalhos disponíveis pela literatura demonstraram serem eficientes em sínteses e processos.

**Palavras-chave:** Antioxidantes, Bioativos, Biodegradável, Industrial.

## INTRODUÇÃO

A comunidade científica nas últimas décadas tem se preocupado cada vez mais, com os impactos nocivos ao meio ambiente provenientes de processos químicos, dessa forma, concentra-se em desenvolver solventes e metodologias mais seguras e sustentáveis em diversas aplicações (TARASOVA et al., 2018). Desse modo, as indústrias alimentícias estão centradas em pesquisas e melhorias para obtenção de processos ambientalmente corretos.

Na busca pelo desenvolvimento sustentável, se faz necessário a implementação de metodologias alternativas. Segundo Cao et al. (2018a) estão sendo desenvolvidos os chamados solventes verdes, esses devem atender aos critérios de uma química sustentável, sendo necessário, ser atóxico, biodegradável, de baixo custo, reciclável e fácil disponibilidade. Além disso, ao contrário dos solventes convencionais, esses são economicamente viáveis em sínteses e processos, resultando em um extrato seguro e de qualidade (MURADOR et al., 2019).

Nessa perspectiva, solventes ambientalmente aceitáveis estão sendo desenvolvidos e estudados, dentre esses os Solventes Eutéticos Profundos (DES), se destacam como um dos solventes verdes mais proeminentes em relação aos seus aspectos ecologicamente corretos e eficiência de extração (BI et al., 2020). Conforme López et al. (2020) os DES são gerados a partir da mistura de doadores de ligações de hidrogênio (HBD) e receptores de ligações de hidrogênio (HBA), que são sintetizados a partir de dois ou mais componentes. Dessa maneira, o cloreto de Colina (ChCl) é um sal típico (HBA) bastante utilizado no ramo da industrialização, além disso, é um composto biodegradável, quando combinados com diferentes tipos de (HBD) como ácido láctico e outros ácidos orgânicos ecologicamente corretos, são os formados solventes eutéticos profundos (ALCALDE et al., 2019).

De acordo com BOADI et al. (2021) os compostos bioativos são caracterizados como substâncias com atividades biológicas, atuando em processos metabólicos, desempenhando atividades antioxidantes que são relevantes para a manutenção da saúde. Dessa maneira, os compostos antioxidantes tem a função de retardar ou impedir a oxidação de biomoléculas nos alimentos (CORRÊA et al., 2019).

Os antioxidantes são divididos em naturais e sintéticos, ambos são utilizados em diversos processos na indústria de alimentos. No entanto, o uso dos antioxidantes sintéticos vem causando efeitos toxicológicos, gerando preocupações a comunidade, crescendo o interesse na substituição dos antioxidantes de fontes naturais (ZEB, 2020). Neste âmbito, pigmentos naturais com efeito antioxidante como antocianinas, betacianinas e carotenoides tem sido constantemente explorados pelos pesquisadores por uma maior aplicabilidade em produtos alimentícios (PRAJAPATI; JADEJA, 2022).

Segundo Xie et al. (2018) as antocianinas são pigmentos naturais pertencentes ao grupo flavonoide, encontrados principalmente em frutas, vegetais e flores. Desse modo, são pigmentos que atuam benéficamente sobre a saúde retardando o progresso de várias doenças crônico-degenerativas devido a sua ação antioxidante (FALLAH et al., 2020). Além disso, devido as características da cor, as antocianinas tem sido de grande potencial para o desenvolvimento de produtos alimentícios mais atraentes e saudáveis, atuando como substituto aos corantes sintéticos convencionais (CHEN et al., 2022).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo explicar sobre os solventes eutéticos profundos e expor através de uma revisão bibliográfica o processo de extração de antocianinas utilizando os DES.

## **METODOLOGIA**

Foi realizada uma busca sistemática de artigos científicos em fevereiro de 2023 para pesquisa bibliográfica na plataforma eletrônica ScienceDirect sobre a extração de antocianinas utilizando os solventes eutéticos profundos.

Os artigos para esse estudo foram os publicados entre 2019 a 2023, além disso, os artigos incluídos nessa revisão foram de pesquisa, para a busca usou-se como filtros os seguintes termos: "Deep eutectic solvents", "Anthocyanins". Inicialmente foram identificados 92 estudos e, após as etapas de seleção, foram selecionadas 20 publicações. Assim, durante o presente estudo, foram analisados na íntegra os diferentes solventes eutéticos profundos, amostras, razão molar e sua forma de síntese, dando ênfase ao método de extração de antocianinas.

## **RESULTADOS**

As antocianinas são compostos que apresentam vários efeitos bioativos, no entanto, apresentam baixa estabilidade, podendo interferir diretamente no processo de extração, sendo os fatores temperatura, pH, presença de oxigênio e luz responsáveis pela degradação, período de armazenamento, uso como corantes naturais em alimentos e demais aplicações (BRAGA et al., 2018).

Conforme Panic et al. (2019) durante a seleção dos DES foi necessário escolher o doador e o acceptor da ligação de hidrogênio, em relação as propriedades dos compostos que se deseja obter, no caso específico as antocianinas provenientes de diferentes fontes. Desse modo, o cloreto de colina foi um sal de amônio quaternário que se destacou como o (HBA) mais empregado na preparação de solventes eutéticos profundos (Tabela 1), além disso, é economicamente viável, atóxico e biodegradável (YU et al., 2023).

De acordo com os autores o processo de síntese dos DES a partir de dois ou mais componentes houve a formação do líquido homogêneo, transparente e incolor, além disso, utilizou-se diferentes proporções específicas de água (20%, 25%, 30% ou 50%) (v/v) e variação de tempo entre 1 h a 24 h e temperatura entre 50°C a 80°C (PANIC et al., 2019).

No que se refere aos métodos de extração o mais utilizado nesse estudo foi a assistida por ultrassom, desse modo, apresenta baixo custo quando se comparado aos demais métodos de extração não-convencionais, bastante compatível com diferentes solventes, prático e versátil tanto em escala laboratorial e industrial (CARRERA et al., 2021).

Conforme Panic et al. (2019) em relação aos métodos de quantificação a cromatografia via HPLC se destacou por identificar a presença de antocianinas entre os diferentes extratos obtidos pelos autores. Além disso, o emprego do método HPLC é altamente vantajoso nos aspectos eficiência de detecção e seletividade (ALDANA-MEJIA et al., 2021).

Segundo Kou et al. (2020) os extratos de antocianinas com DES exibiram maior estabilidade de extração quando se comparado as de solventes tradicionais. Desse

modo, a combinação dos DES a base de Cloreto de Colina juntamente com o ácido láctico, se destaca como vantajoso na extração quando comparado aos solventes convencionais, enfatizando que os solventes eutéticos profundos foram eficientes e sustentáveis para extração de compostos bioativos de origem vegetal (BI et al., 2020).

**Tabela 1. Estudos utilizando os solventes eutéuticos profundos (DES) na extração de antocianinas**

Amostra	DES	Extração (Temp/ Tempo)	Quantificação/Antioxidantes	Autor/Ano
Bagaço da uva (Vitis vinifera)	Cloreto de colina: Ácido cítrico (2:1);	Assistida por ultrassom (65 °C/ 50 min)	HPLC	(PANICA et al., 2019)
	Cloreto de colina: Prolina: Ácido Málico (1:1:1);			
	Cloreto de colina: Ácido Málico (1:1);Betalaína: Ácido cítrico (1:1);			
Madressilva 2020)(Lonicera Caprifolium)	Cloreto de colina: ácido láctico (1:1);	Cavitação pressão negativa	DPPH (- 0,08 Mpa a 53 °C) FRAP	(KOU et al., ABTS
Amoreira (Mulberry)	Cloreto de colina: ureia (1:2);	Assistida por ultrassom (40 °C/ 10 min)	pH diferencial	(BI et al.,
	Cloreto de colina: glicerina (1:2);			
	2020)Cloreto de colina: etilenoglicol (1:2);			
	Cloreto de colina: ácido acético (1:2);			
	Cloreto de colina/ácido láctico (1:2);			
Aronia (Melanocarpa)	Cloreto de colina: ácido cítrico (1:1);	Micro-ondas ultrassônico (50 w/ 72 min)	HPLC ABTS FRAP	(LIN et al.,
	Cloreto de colina: ácido málico (1:1);			
	Cloreto de colina: ácido láctico (1: 1);			
	2022)Cloreto de colina: glicose (1:1);			
	Cloreto de colina: Sacarose (1:1);			
Perilla frutescens (L.) Britt	Cloreto de colina: butanodiol 2023)(1:1); (1:2); (1,3)	Assistida por ultrassom (50 °C/ 30 min)	HPLC	(BU et al.,

**Fonte:** Autores (2023)

## **CONCLUSÃO**

Deste modo, a utilização de solventes eutéticos poderá atender ademanda por solventes verdes, contribuindo para que em escala industrial os processos sejam mais sustentáveis e com menor toxicidade quando comparado aos solventes convencionais. As antocianinas são moléculas com grande potencial antioxidante e que podem ser utilizadas como corantes alimentícios, a ampla aplicação destes compostos faz com seja importante explorar os diferentes métodos de extração a base de solventes eutéticos profundos, pois as variadas formas de extração observadas nos trabalhos disponíveis pela literatura demonstraram serem eficientes em sínteses e processos.

## REFERÊNCIAS

ALDANA-MEJIA, J. A. et al. A validated HPLC-UV method for the analysis of phenolic compounds in Brazilian red propolis and *Dalbergia ecastaphyllum*. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 198, 114029, 2021.

ALCALDE, R.; GUTIERREZ, A.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. 2019. An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride/Lactic acid based natural deep eutectic solvent (NADES). **Journal of Molecular Liquids**, 290, 110916.

BI, Y.; CHI, X.; ZHANG, R.; LU, Y.; WANG, Z.; DONG, Q.; DING, C.; YANG, R.; JIANG, L. Highly efficient extraction of mulberry anthocyanins in deep eutectic solvents: insights of degradation kinetics and stability evaluation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [S.L.], v. 66, p. 102512, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102512>.

BOADI, N. O.; BADUA, M.; KORTEI, N. K.; SAAHC, S. A.; ANNOR, B.; MENSAHA, M. B.; OKYREREE, H.; FIBOR, A. F. Nutritional composition and antioxidant properties of three varieties of carrot (*Daucus carota*). **Scientific African**. p. e00801, maio 2021.

BRAGA, A. R. C.; MURADOR, D.C.; MESQUITA, S.L. M.; ROSSO, V.V. Biodisponibilidade de antocianinas: lacunas no conhecimento, desafios e pesquisas futuras. **Journal of Food Composition and Analysis**, 68 (2017) (2018), pp. 31 - 40, 10.1016/j.jfca.2017.07.031

BU, F.; ZHAO, Y.; LI, B.; ZHANG, X.; LI, J. The effect of choline chloride butanediol based deep eutectic solvents on ultrasound-assisted extraction, antioxidant activity and stability of anthocyanins extracted from *Perilla frutescens* (L.) Britt. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 32, p. 101000, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2023.101000>.

CAO, J.; CHEN, L.; LI, M.; CAO, F.; ZHAO, L.; SU, E. 2018a. Efficient extraction of proanthocyanidin from *Ginkgo biloba* leaves employing rationally designed deep eutectic solvent-water mixture and evaluation of the antioxidant activity. **J. Pharmaceut. Biomed. Anal.** 158, 317e326. C.

CARRERA, C. et al. Optimization by Means of Chemometric Tools of an Ultrasound-Assisted Method for the Extraction of Betacyanins from Red Dragon Fruit (*Hylocereus polyrhizus*). **Agronomy** 2021, Vol. 11, Page 1053, v. 11, n. 6, 67 p. 1053, 24 maio 2021.

CHEN, Y.; BELWAL, T.; XU, Y.; MA, Q.; LI, D.; LI, L.; XIÃO, H. LUO, Z. Updated insights into anthocyanin stability behavior from bases to cases: why and why not



anthocyanins lose during food processing. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**, [S.L.], p. 1-33, 18 abr. 2022. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2022.2063250>.

CORRÊA, R C. G.; GARCIA, J. A. A.; CORREA, V. G.; VIEIRA, F. V.; BRACHT,

A.; PERALTA, R.M. Pigments and vitamins from plants as functional ingredients: Current trends and perspectives. **In Advances in food and nutrition research**, v. 90, p. 259-303, 2019.

FALLAH, A. A.; SARMAST, E.; JAFARI, T. Efeito das antocianinas na dieta sobre os biomarcadores do controle glicêmico e do metabolismo da glicose: uma revisão sistemática e meta-análise de ensaios clínicos randomizados. **Food Research International**, p. 109379, 2020.

KOU, P.; KANG, Y. F.; WANG, L. T.; NIU, L. J.; XIAO, Y.; GUO, N.; CUIA, Q.;

LIA, Y. Y.; FU, Y. J. An integrated strategy for production of four anthocyanin compounds from *Ribes nigrum* L. by deep eutectic solvents and flash chromatography. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 614-625, 2019.

LIN, S.; MENG, X.; TAN, C.; TONG, Y.; WAN, M.; WANG, M.; ZHAO, Y.; DENG,

H.; KONG, Yanwen.; MA, Y. Composition and antioxidant activity of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* extracted using an ultrasonic-microwave-assisted natural deep eutectic solvent extraction method. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 89, p. 106102, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106102>.

LÓPEZ, N.; DELSO, I.; MATUTE, D.; LAFUENTE, C.; ARTAL, M. Caracterização de misturas de xilitol ou ácido cítrico: cloreto de colina: água: Estrutura, propriedades termofísicas e solubilidade da quercetina. **Química Alimentar**. 2020, 306, 125610.

MURADOR, D.C.; MESQUITA, L. M. S.; VANNUCHI, N.; BRAGA, A. R. C.;

ROSSO, V.V. Bioavailability and biological effects of bioactive compounds extracted with natural deep eutectic solvents and ionic liquids: advantages over conventional organic solvents. *Current Opinion In Food Science*, [S.L.], v. 26, p.25-34, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2019.03.002>.

PRAJAPATI, R. A.; JADEJA, G. C. Natural food colorants: Extraction and stability study. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, Part 6, p. 2381-2395, 2022.

PANIĆ, M.; STOJKOVIĆ, M. R.; KRALJIĆ, K.; ŠKEVIN, D.; REDOVNIKOVIĆ,

R. I.; V.; SRČEK, V.G.; RADOŠEVIĆ, K. Ready-to-use green polyphenolic extracts from food by-products. **Food Chemistry**, 283 (2019), pp. 628-636

TARASOVA, N.P.; MAKAROVA, A.S.; VINOKUROV, S.F.; KUZNETSOV, V. A.;

SHLYAKHOV, P. I. Química verde e desenvolvimento sustentável: abordagens para a

análise da pegada química. **Química Pura e Aplicada**, 90 (1) (2018), pp.143-155, 10.1515 / pac- 2017-0608.

Xie, P.-j. Huang, L.-x., Zhang, C.-h. Ding, S.-s., Deng, Y.-j. Wang, X.-j.. 2018. **Skin-care effects of dandelion leaf extract and stem extract: Antioxidant properties, tyrosinase inhibitory and molecular docking simulations.**, 111: 238– 246.

YU, J. et al. Chitosan films plasticized with choline-based deep eutectic solvents:UV shielding, antioxidant, and antibacterial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 135, 108196,2023.

ZEB, A. Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods.**J. Food Biochem.** 2020, 44, e 1339.