

## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS EMULSIONADOS ESTABILIZADOS POR SAPONINAS TRITERPÊNICAS EXTRAÍDAS DE *Sapindus saponaria* L.

Nicole Lapietre Rocon (PIC), Marli Miriam de Souza Lima (co-orientador), Bruna Luíza Pelegrini (orientador), e-mail: pelegrinib@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências da Saúde / Maringá, PR.

**Área e subárea do conhecimento conforme tabela do CNPq/CAPES:** Farmácia; Farmacotécnica

**Palavras-chave:** tensoativos, saponinas, tensão superficial

### Resumo:

Saponinas são heterosídeos anfifílicos que apresentam atividade de superfície e propriedades emulsionantes. Em especial, saponinas monodesmosídicas apresentam maior capacidade de reduzir a tensão superficial de uma emulsão quando comparadas as saponinas bidesmosídicas. A incorporação de moléculas bioativas lipofílicas na fase interna de uma emulsão pode ser possível pelo emprego de surfactantes, que visem à estabilização da dispersão óleo em água e redução de fenômenos de instabilidade, tais como cremagem, sedimentação e amadurecimento de Ostwald. O presente trabalho teve o objetivo utilizar saponinas da espécie *Sapindus saponaria* para estabilizar emulsões compostas por dois líquidos imiscíveis e termodinamicamente instáveis, atuando como tensoativos do sistema. As saponinas são de origem natural e, portanto, apresentam propriedades biodegradáveis, biocompatíveis e *eco-friendly*. Os sistemas emulsionados apresentaram gotículas de tamanhos nanométricos entre 223,9 e 356,9 nm e potencial zeta na faixa de -44,24 a -70,30 mV. Ademais, a partir de um estudo reológico, constatou-se que as saponinas formam uma estrutura tridimensional na interface dos líquidos imiscíveis, contribuindo com um modelo elástico, e conseqüentemente, a estabilização da emulsão.

### Introdução

Em razão ao cenário político-ambiental e conceitos de química verde, surfactantes sintéticos vêm sendo substituídos por tensoativos naturais, obtidos diretamente de fontes vegetais ou animais, sem a realização de síntese orgânica durante seu processo de obtenção (MUNTAHA; KHAN, 2015). Saponinas, ésteres de ácidos graxos, sacarídeos e aminoácidos são alguns exemplos de biosurfactantes compatíveis com o crescente interesse na substituição de derivados petroquímicos (HOLMBERG, 2001; JOHANSSON, SVENSSON, 2001).

As saponinas consistem em agliconas triterpenoides ou esteroidais conectadas a oligossacarídeos. A combinação de porções hidrofílicas e hidrofóbicas em sua estrutura, tornam tais metabólitos altamente anfifílicas, além de conferir poder afrosimétrico e propriedades emulsionantes pela redução da tensão superficial

da água (GÜÇLÜ-ÜNTÜNDAĞ, MAZZA, 2007). Segundo Decroos et al. (2007), o número de cadeias de açúcar complexados a aglicona afeta a CMC (concentração micelar crítica) das saponinas, visto que saponinas monodesmosídicas isoladas de soja, apresentam maior capacidade de reduzir a tensão superficial em comparação com as saponinas bidesmosídicas.

Devido ao potencial como surfactante biocompatível, biodegradável e de fonte renovável, as saponinas de *S. saponaria* L. serão investigadas quanto à formação e à estabilização de gotículas oleosas dispersas em meio aquoso (emulsão água/óleo). Assim, o presente projeto mostra-se válido para a pesquisa de agente emulsificante natural e de relevância tecnológica, podendo representar uma via alternativa para a utilização de substâncias químicas nocivas ao organismo humano e ao meio ambiente.

## Materiais e métodos

### *Obtenção do extrato hidro alcoólico de Sapindus saponaria L. (EHA)*

Os frutos foram lacerados e separados em pericarpo e semente pelo método de catação. O extrato hidro alcoólico do pericarpo foi obtido a partir de uma solução hidro etanólica 90% (1:9, v/v) e concentrado sob pressão reduzida em evaporador rotatório, à temperatura de 40°C. Após a eliminação do solvente, o residual foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado. O extrato liofilizado foi armazenado em frasco de vidro fechado e mantido sob temperatura de congelamento.

### *Precipitação de Saponinas a partir do extrato hidroalcoólico 10% do pericarpo de Sapindus saponaria L.*

O extrato hidroalcoólico liofilizado foi dissolvido em solução de MeOH: H<sub>2</sub>O (1:2) e mantido em repouso durante 48 horas, sob refrigeração a 4º C. A amostra foi centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos, sendo o precipitado recolhido, liofilizado e denominado como SP.

### *Análise do extrato e do conteúdo de saponinas por Espectrometria de Massas*

O extrato hidroalcoólico e a fração enriquecida por saponinas foram analisados em Espectrômetro de Massas com ionização, com o intuito de caracterizá-los e identificar a presença de glicosídeos. As amostras foram diluídas no solvente de ionização metanol grau cromatográfico/água 7:3 e injetadas diretamente no aparelho sob o fluxo de 30 µL/min).

### *Desenvolvimento da emulsão*

A fim de estudar a capacidade das saponinas na estabilização da interface fluida, foram preparadas diferentes formulações utilizando 70% (m/m) de fase aquosa, 30% (m/m) de fase oleosa e 0,05 a 12,5% (m/m) de saponinas. Inicialmente, os heterosídeos e a água foram acondicionadas em flaconete de vidro, seguida de agitação constante a 60 rpm em *roller* até a solubilização do surfactante natural. A fase oleosa foi adicionada e o sistema emulsificado em *Sonicateur haute intensit*. A duração da agitação foi de 5', *pulse on* 5" e *pulse off* 3" em temperatura ambiente e amplitude de 30%.

### Determinação do tamanho e do potencial zeta das gotículas das emulsões

O tamanho das gotículas foi avaliado utilizando água como solvente e a temperatura de  $25 \pm 0,5$  °C. As amostras foram diluídas na proporção de 1:100 com água Milli-Q para análise do diâmetro dos *droplets*, utilizando cubeta de vidro. Para a análise do potencial zeta, as determinações também foram efetuadas na mesma temperatura e os valores obtidos foram resultado da média de dez leituras para cada amostra.

### Estudo do comportamento dinâmico das emulsões

Foram conduzidas análises do comportamento reológico das emulsões desenvolvidas em reômetro HAAKE® MAARS II, geometria do tipo cone placa (6 cm de diâmetro) e temperatura ambiente (25°C) com variação de 0,05°C.

### Resultados e Discussão

A análise do extrato hidroalcoólico do pericarpo dos frutos de *S. saponaria* L. gerou distintos picos de massas (Figura 1). O espectro do extrato manifestou a complexidade da amostra, composta por uma mixórdia de substâncias, tais como saponinas triterpênicas, ácidos graxos, flavonoides, taninos e glicosídeos. O espectro de massas do precipitado certifica que a denominação de *pool* de saponinas está correta, uma vez que ocorreu a retirada dos OGSA (picos de massa característicos foram ausentes ou de intensidade extremamente baixa), fornecendo uma fração enriquecida de saponinas, representadas por picos *m/z* 965, 923 e 881 (relativos à uma saponina diacetilada, à uma saponina monoacetilada e à uma saponina sem grupos acetato, respectivamente).

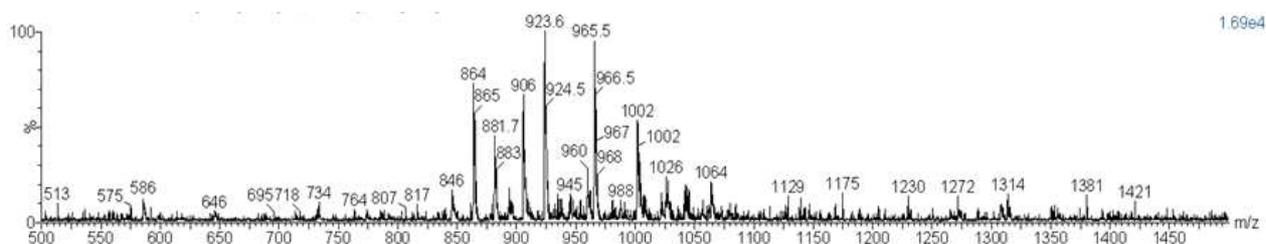


Figura 1 – Espectro de massas do pool de saponinas obtidas do pericarpo de *S. saponaria* L.

A Tabela 1 compila alguns resultados de caracterização físico-química das nanoemulsões (NE) produzidas.

Tabela 1 – Diâmetro médio ( $\Phi$ ), potencial zeta ( $\zeta$ ), índice de fluxo ( $n$ ), módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) dos sistemas emulsificados

Nanoemulsão	$\Phi \pm SD$ (nm)	$\zeta \pm DP$ (mV)	$n$	$G'$	$G''$
NE <sub>1</sub> S <sub>0,05</sub>	356,9 ± 31,86	-70,30 ± 1,02	0.9128	0.04669	0.06878
NE <sub>2</sub> S <sub>0,50</sub>	325,8 ± 54,10	-69,83 ± 1,37	0.9318	0.424	0.179
NE <sub>3</sub> S <sub>5,00</sub>	280,5 ± 18,73	-53,27 ± 1,16	0.8590	624.4	152.9
NE <sub>4</sub> S <sub>12,5</sub>	223,9 ± 24,35	-44,24 ± 1,02	0.9468	712.8	832.9

DP = desvio padrão

Com relação ao tamanho das gotículas emulsificadas, pôde-se observar a relação inversa em relação às saponinas e ao tamanho das gotículas. É importante salientar que não há relatos na literatura de emulsões preparadas com saponinas triterpênicas monodesmosídicas oriundas de *Sapindus saponaria* L., e nem a capacidade de formação de *droplets* em dimensões nanométricas.

No que tange aos valores do potencial zeta, sistemas preparados com maior teor de saponinas, apresentaram valores de -70,30 (0,05% em massa de SP), -69,83 (0,50% em massa de SP), -53,27 (5,00% em peso de SP) e -44,24 mV (12,50% em peso de SP), respectivamente. Tais características são favoráveis à estabilização das emulsões e redução de cremagem e sedimentação.

No tocante ao comportamento reológico, as nanoemulsões apresentaram comportamento *shear thinning* ( $n < 1$ ), corroborando para a espalhabilidade de produtos tópicos. Os parâmetros viscoelásticos, ou seja, a magnitude dos valores do módulo elástico e do módulo viscoso, foram favoráveis para a identificação de uma emulsão estável, compatíveis à estruturação tridimensional do sistema, assumindo o comportamento de um gel, em que o módulo  $G'$  apresenta valor maior que  $G''$  e ambos  $G'$  e  $G''$ .

## Conclusões

Foi possível a produção de sistemas emulsionados óleo-em-água estabilizados com saponinas, cujas gotículas apresentaram tamanhos nanométricos. Foi constatado também que a modulação do tamanho das gotículas da fase dispersa, bem como a magnitude do módulo  $G'$  é passível pelo controle da quantidade de surfactantes naturais adicionados ao sistema. No geral, os resultados sugerem que as saponinas são altamente promissoras para uso como um emulsificante natural para estabilizar sistemas óleo-em-água.

## Referências

DECROSS, K., VINCKEN, J. P., VAN KONINGSVELD, G. A., GRUPPEN, H., & VERSTRAETE, W. Preparative chromatographic purification and surfactant properties of individual soyasaponins from soy hypocotyls. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 324-333, 2007

GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, ÖZLEM; MAZZA, GIUSEPPE. Saponins: properties, applications and processing. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, n. 3, p. 231-258, 2007.

HOLMBERG, K. Natural surfactants. **Curr. Opin. Colloid Interf. Sci**, v. 6, p. 381-397, 2001.

JOHANSSON, INGEGARD; SVENSSON, MARTIN. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n. 2, p. 178-188, 2001.

MUNTAHA, S-T.; KHAN, M. N. Natural surfactant extracted from *Sapindus mukurossi* as an eco-friendly alternate to synthetic surfactant—a dye surfactant interaction study. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 145-150, 2015.