

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE
EUCALIPTO
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ARRASTE A VAPOR PARA EXTRAÇÃO E CROMATOGRAFIA GASOSA
PARA DETERMINAR OS COMPONENTES.**

Autores: Grandin, Andre Silva (rgs0138@gmail.com); Machado, João Pedro (joaopedromachado02@gmail.com); Machado, Vitor Henrique (vitorhm2002@gmail.com); Sigrist, Marcos Henrique (marcoissigrist@outlook.com), Vedovato, Paulo Vinicius Giovannelli (paulovinigiovedovato@gmail.com)

Orientadoras: Matias, Alexandra Maria Monteiro de Souza (alexandra.matias@etep.com.br); Onaga, Helena (etep.coordenacao@gmail.com); Cunha, Edna Gomes Lopes da (ednacunha46@gmail.com);

Escola: ETEP - Escola Técnica de Paulínia

Cidade: Paulínia

RESUMO

Este trabalho é sobre a extração de óleo das folhas de eucalipto *Citriodora* e comparar este óleo com o industrial. Tal abordagem se justifica, pois, o estudo destes óleos é interessante, pois exercem funções importantes na planta, tais como: autodefesa, atração e proteção contra a perda de água e aumento da temperatura foliar. Esta tarefa de produzir o óleo de eucalipto foi realizado a partir do uso do método de destilação à vapor que consiste na utilização do vapor de água que atravessa as folhas de eucalipto fazendo com que o calor das paredes celulares se abram levando consigo até o condensador o óleo presente no interior de suas glândulas, onde irá resfriar-se e voltar para a fase líquida. Foi possível comparar este óleo produzido com o industrial por meio do uso de um cromatógrafo. A produção em laboratório comprovou que o rendimento do óleo de eucalipto é baixo, porém foi possível somente sua análise, já que o óleo industrial era alta concentração portanto, podia danificar o equipamento.

Palavras chave: óleo de eucalipto; destilação à vapor; cromatógrafo.

ABSTRACT

This work is about extracting oil from *Citriodora* eucalyptus (*Corymbia Citriodora*) leaves and comparing this oil with an industrial oil. Such an approach is justified, therefore, the study of these oils is interesting, since they exert important functions in the plant, such as: self-defense, attraction and protection against water loss and leaf temperature increase. This task of producing eucalyptus oil will be accomplished by using the steam distillation method which consists of water vapor passing through eucalyptus leaves, and the heat of this vapor causes the cell walls to open, leading to the condenser the oil present inside your glands where it will cool down and return to the liquid phase. And the purpose of comparing the oil produced with the industrial oil is going to be accomplished by using a chromatograph. The laboratory production proved that the eucalyptus oil yield is low, but it will possible to perform the analysis.

Keywords: eucalyptus oil; steam distillation; chromatograph.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

Ao redor do mundo existem diferentes métodos de extração do óleo essencial, dos mais variados tipos. Cada óleo essencial é extraído de maneira diferente, tendo em vista o rendimento, para não ter perdas dos compostos aromatizantes e barateamento do processo, como por exemplo, as mais conhecidas técnicas são, prensagem a frio para óleos de frutas cítricas, enfleurage para óleos mais delicados, extração por solvente para preservar componentes sensíveis a alta temperatura e a destilação a vapor utilizada em nível mundial.

Destilação é um método utilizado em laboratórios para separar misturas homogêneas e se baseia na diferença das substâncias presentes na mistura. A destilação se divide em duas técnicas: destilação simples, que consiste em separar sólidos de líquidos e a separação fracionada, que consiste em separar dois ou mais líquidos não miscíveis e azeotrópicos, ou seja, que apresentam um ponto de ebulição bem definido.

O método utilizado de extração neste estudo foi a destilação a vapor, por ser o mais eficaz dentro do laboratório sem prejudicar os componentes contidos no óleo. Sendo necessário para ser analisado no cromatógrafo posteriormente, além de ser o método tradicional de produção de óleos essenciais. Segundo a ISO, International Standard Organization: “Óleos voláteis são os produtos obtidos de partes de plantas através da destilação por arraste de vapor d’água, bem como os produtos obtidos por prensagem dos pericarpos de frutos”. Tal técnica, possibilitou extrair o óleo essencial a partir da ruptura da parede celular da planta, a qual está contido o óleo. O sistema de destilação a vapor contém quatro etapas (estruturas): a caldeira, o extrator, o condensador e o separador. A caldeira é um recipiente em que coloca-se a água que será aquecida e irá gerar vapor, e ao adquirir a forma de vapor seguirá para o extrator. O extrator é o recipiente com a espécie vegetal, as folhas de eucalipto, que irão passar o vapor. O kitassato com as folhas apresenta orifícios de passagem

do vapor que conectará a caldeira ao condensador que é o caminho que o vapor d’água percorre no leito da planta formando uma mistura vapor d’água-óleo essencial (OE). O condensador é onde ocorrerá a condensação da mistura, ou seja, do estado vapor passará para o líquido. O separador é o recipiente que ocorrerá a separação do óleo essencial da água. Foram utilizados o diclorometano e banho de areia para fazer essa separação. A imagem a seguir (figura 1) mostra o equipamento de destilação usado no projeto:



Figura 1. Destilador montado pelo grupo.

Os óleos essenciais obtidos das extrações citadas são de origem vegetal e voláteis, ou seja, são sintetizados, armazenados e liberados pela planta para proteção contra predadores naturais e comunicação entre elas. Quando extraídas apresentam alta concentração, em função disso, necessitam serem manuseadas diluídas com cuidado. Podem apresentar uma vasta quantidade de componentes químicos diferentes, sendo catalogados mais de 300 substâncias, que podem ser utilizadas em variados tipos de ação, como medicinal, terapêutico e massageador. Além disso, os óleos possuem propriedades recombinante entre si, que podem agregar benefícios mentais e físicos para as pessoas pelo aroma agradável que exalam. Existem ainda óleos sintéticos que conseguem reproduzir apenas o aroma que remetem nossa memória olfativa e são mais baratos. O óleo essencial de eucalipto durante o experimento foi extraído do eucalipto citriodora, que é muito encontrado na natureza sendo sua madeira de maior resistência

mecânica. Óleos de eucalipto (figura 2) no geral, são excelentes remédios para o trato respiratório por causa do seu aroma herbal, fresco e adocicado, sendo um antisséptico, também ajuda a secar a secreção pulmonar e combate a sinusite. Outra utilização do óleo de eucalipto é em saunas, para abertura nasal em ambientes com vapores muito quentes.



Figura 2. Óleo extraído pelo grupo; óleo industrial; óleos diluídos para análise.

Para analisar as substâncias contidas no óleo produzido no laboratório utilizou-se a técnica de Cromatografia Gasosa. O conceito básico de cromatografia é a separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. A Cromatografia Gasosa (GC) é uma técnica analítica amplamente utilizada em indústrias e laboratórios para determinar a composição de uma mistura de produtos químicos (amostra). As partes de um cromatógrafo a gás são: um reservatório para o gás de arraste, um injetor para introduzir a amostra ao sistema, uma coluna cromatográfica e um forno da coluna para aquecer ou manter a coluna em uma temperatura desejada, um detector e um computador. Esta cromatografia utiliza uma variedade de gases para o seu funcionamento, de acordo com o analisador e o tipo de detector específico. O gás utilizado pelo cromatógrafo usado foi o Hélio (He). Para uma mistura ser “arrastada” por um fluxo de um gás, ela deve se dissolver, pelo menos parcialmente nesse gás. A fase móvel em GC: não interage com a amostra, apenas a carrega através da coluna. Assim, é usualmente referida como gás de arraste. Um gás de arraste é utilizado para transportar a amostra através da coluna da cromatografia gasosa.

Impurezas críticas no gás de arraste podem interagir com a fase estacionária e causar problemas significativos como alto ruído na linha de base e sangramento de coluna no cromatograma de gás resultante, o que reduz a sensibilidade do analisador e diminui a vida útil da coluna. O cromatógrafo utilizado pela equipe foi o GC/MS, modelo QP-5000, SHIMADZU (figura 3) :



Figura 3. Cromatógrafo usado.

Ao introduzir nossa amostra de óleo no injetor do cromatógrafo, a separação das substâncias contidas nesse óleo foi feita pela coluna cromatográfica DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). A temperatura da coluna cromatográfica variou de 60°C à 240°C. O injetor usado o Split que tem como vantagem apresentar, no cromatograma, picos com bons formatos. Detectores são dispositivos que examinam continuamente o material diluído, ou seja, são responsáveis pela detecção dos componentes de uma amostra durante a sua eluição.

O Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) proporcionou para o grupo a experiência de realizar e finalizar o experimento com óleos essenciais, durante uma visita no dia 22 de Outubro de 2019 (figura 4). Esse Instituto é mantido pelo Governo do Estado de São Paulo com fins de pesquisa científica na área da agronomia, muito importante para o país, pois maior parte da nossa economia gira entorno da agricultura. Sua atuação gera benefícios para os alimentos, como segurança, competitividade entre produtos e garantia de matéria-prima para as indústrias. Ele se localiza na entrada de Campinas perto da padaria Bambini, na rodovia Zeferino

Vaz. O IAC era uma antiga fazenda da época de Dom Pedro, o que o torna um lugar muito amplo e com bastante espaço para o estudo de diversos tipos de diferentes plantas, com mais de 200 pesquisadores. As pesquisas desenvolvidas neste local têm como característica o cruzamento entre espécies, biotecnologia, biologia molecular, nutrição e adubação do cafeeiro e melhoramento genético.

Colocando o óleo de eucalipto dentro do cromatógrafo, é esperado encontrar substâncias como o eucaliptol (ou 1,8-cineol), citronellal (ou rhodinal), citronellol, (-)-isopulegol, pineno alfa e beta, limoneno e p-cimento, como substâncias principais tendo em vista que os óleos essenciais em média são formados por mais de 100 componentes. Cada componente possui uma função específica, como o citronellal que é o composto que se apresenta em maior quantidade e é o que dá o odor de limão acentuado ao óleo; outro que destaque é o isopulegol que se assemelha ao mentol dando uma sensação de resfriamento; o eucaliptol vai ser o componente responsável pela eficiência contra casos de sinusite, rinite e asma, além de ser o componente presente em todos os óleos de eucalipto; existe também o limoneno que é um terpeno, que por meio das vias respiratórias atinge a circulação sanguínea, e tem um efeito depressor, calmante e sedativo e por fim, o citronellol que um composto aromático muito usado em perfumes por causa do seu odor característico de rosas, agradável e também possui propriedades como a de repelente de insetos perturbadores ou transmissores de doenças, além do que, quando encontrado em alta concentração inibi completamente o crescimento de fungos produtores de aflatoxina, substância que causa necrose aguda e problemas no fígado em humanos.



Figura4. Visita ao IAC.

METODOLOGIA

Foi usado o método de Destilação por arraste de vapor para obtenção de óleo essencial de eucalipto citriodora, essa técnica consiste em vaporizar a água em um balão de fundo redondo acoplado a uma manta de aquecimento e através de tubos de vidro irá passar por um kitassato contendo as folhas de eucalipto, dentro das folhas existem bolsas contendo o óleo, que serão rompidas na presença do vapor d'água e o óleo entra em estado de ebulição, então a mistura de vapor d'água e óleo na forma de gás passará por um condensador, que em seu entorno vai passar água gelada, transformando os gases em líquidos, a mistura líquida é separada usando Diclorometano e o banho de areia.

Foi usado o método de Cromatografia a Gás/Espectrometria de Massas, que consistiu em: injetar 1 microlitro do óleo de eucalipto com uma micro pipeta no injetor do cromatógrafo em fase gasosa, no caso seria o gás Hélio (He) acoplado a espectrômetro de massas (GC/MS, modelo QP-5000, SHIMADZU). A separação das substâncias foi realizada em coluna cromatográfica

DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) nas seguintes condições cromatográficas: 60°C até atingir 240°C, com uma rampa de temperatura de 3°C.min⁻¹, totalizando, assim, 60 minutos de corrida, split 1/20, hélio como gás de arraste (1mL.min⁻¹), injetor a 220 °C e detector a 230 °C.

MATERIAIS

- Balão de fundo redondo
- Manta de Aquecimento
- Condensador
- Tubos de vidro
- Bequer
- Kitassato
- Funil de separação
- Pipeta automática
- Seringa
- Banho de areia

REAGENTES

- Diclorometano
- Acetato de Etila

PROCEDIMENTOS

Pegaram-se as folhas de Eucalipto *Citriodora* nas coordenadas: Latitude -22,791768 e Longitude -47,1146227;

Pesou-se 126,75g de folha em uma balança semi-analítica;

Adicionou-se água em um balão de fundo redondo e acoplou em uma manta de aquecimento;

Colocaram-se as folhas de eucalipto em um Kitassato, conectou-o ao balão de fundo redondo e a um condensador;

Ligou-se a manta de aquecimento para que se vaporizasse a água, e completasse todo o processo de destilação;

Esperou-se 1 hora até que se tivesse formado uma quantidade suficiente de amostra (água e óleo);

A água e óleo foram separados quando se adicionou o Diclorometano, já que ia reagir apenas com o óleo, garantindo que todo o óleo fosse separado;

Colocou-se o óleo em um banho de areia, para confirmar que toda o diclorometano fosse retirado do óleo, pois seu ponto de ebulição é entrono dos 40°C, permanecendo somente o óleo essencial de eucalipto citriodora;

Usando uma pipeta automática (figura 5), pipetou-se aproximadamente 1 microlitro ou aproximadamente 0,0012g (figura 6) de amostra de óleo essencial;



Figura 5. Pesando o óleo.

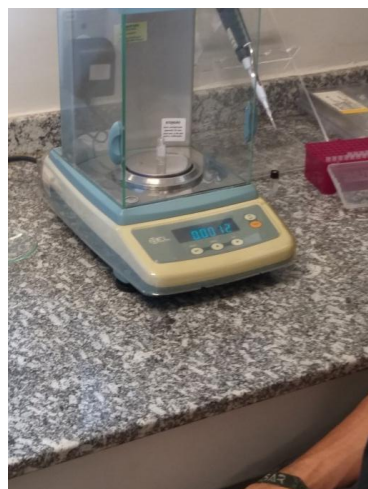


Figura 6. Pesagem correta do óleo.

Diluiu-se a amostra usando Acetato de Etila, para que a coluna do cromatógrafo não ficasse saturada (figura 7 e 8).



Figura 7. Adicionando acetado no óleo.



Figura 10. Micro pipeta utilizada para injetar.

Repetiu o procedimento mais duas vezes , pois foi feito em triplicata.

Esperou cerca de 1 hora para cada corrida ser completada e o detector analisar os picos (figura 11).

Analisaram-se os cromatogramas, e identificou cada pico (figura 12).



Figura 8. Bancada para diluir o óleo.

Usando uma micro pipeta adicionou-se a amostra ao cromatógrafo em fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas (figura 9 e 10) (GC/MS, modelo QP-5000, SHIMADZU).



Figura 11. Computador recebendo os dados do detector.



Figura 9. Injetando o óleo no cromatógrafo.

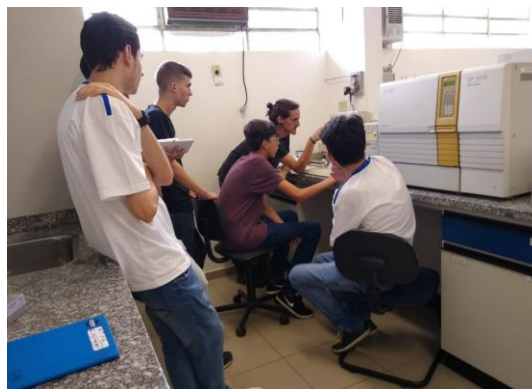


Figura 12. Identificação dos picos cromatográficos.

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados em triplicata encontrados ao fim da cromatografia foram, as porcentagens dos componentes encontrados:

PKNO	R_TIME	ILR	SUBSTANCE	P_RELATIVE
1	7,396	874	Pinene <β->	0,27
2	9,089	926	Limonene	0,52
3	9,162	928	-	6,663
			Linalool	
4	11,702	997	<dehydro->	1,18
5	13,548	1042	Isopulegol	2,89
6	14,025	1053	Citronellal	47,97
9	15,406	1087	Terpineol <α->	1,19
10	17,142	1128	Citronellol	36,55
11	18,134	1151	Geraniol	0,29
12	21,364	1227	-	0,88
			Caryophyllene	
13	25,082	1316	<(E)>	0,55

PKNO	R_TIME	ILR	SUBSTANCE	P_RELATIVE
1	7,396	874	Pinene <β->	0,27
2	9,089	926	Limonene	0,52
3	9,162	928	-	5,12
			Linalool	
4	11,702	997	<dehydro->	1,2
5	13,548	1042	Isopulegol	2,03
6	14,025	1053	Citronellal	47,47
9	15,406	1087	Terpineol <α->	0,89
10	17,142	1128	Citronellol	37,1
11	18,134	1151	Geraniol	0,38
12	21,364	1227	-	0,63
			Caryophyllene	
13	25,082	1316	<(E)>	0,4

PKNO	R_TIME	ILR	SUBSTANCE	P_RELATIVE
1	7,396	874	Pinene <β->	0,27
2	9,089	926	Limonene	0,52
3	9,162	928	-	4,33
			Linalool	
4	11,702	997	<dehydro->	0,83
5	13,548	1042	Isopulegol	1,53
6	14,025	1053	Citronellal	44,52
9	15,406	1087	Terpineol <α->	0,77
10	17,142	1128	Citronellol	36,16

11	18,134	1151	Geraniol	0,52
12	21,364	1227	-	0,53
			Caryophyllene	
13	25,082	1316	<(E)>	0,33

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O laboratório da escola não dispunha de um extrator de óleo por arraste a vapor pronto, então o grupo se dispôs a montar um equipamento para completar tal objetivo. O equipamento foi montado com vários utensílios de laboratório, como condensador, kitassato e manta de aquecimento, ainda foram realizadas as chamadas adaptações técnicas dos conectores. Entretanto, um dos tubos de conexão era de plástico e derreteu com a alta temperatura, para superar essa barreira foi necessário fazer sob medida uma peça de vidro para resistir a temperatura elevada e que ligasse o condensador com o kitassato cheio com folhas de eucalipto. O diclorometano é imiscível em água e dissolve a maioria dos solventes orgânicos. O funil de decantação pode conter ainda mistura de água e óleo e para separar o óleo do diclorometano deve-se colocar no banho de areia para volatilizar o diclorometano, onde o ponto de ebulição é 40°C. Neste processo não ocorrerá perda de componentes sensíveis a alta temperaturas. Inicialmente era para ser uma comparação dos componentes obtidos do óleo essencial produzido com o óleo essencial industrial com aditivos, porém o óleo industrial se encontrava em altíssima concentração, mesmo tentando diluir o óleo, a coluna cromatográfica era super saturado ocasionando na paralização da análise, tendo o risco de danificar o aparelho, por essa razão não foi feita a comparação entre os óleos.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que com método de arraste a vapor foi possível extrair o óleo de eucalipto, ou seja, foi provado experimentalmente que esse método é eficaz e escala laboratorial. O óleo extraído do eucalipto *Citriodora* foi de qualidade, com aroma agradável e em quantidade

excelente para se realizar a continuação do experimento no cromatógrafo a gás do IAC. Na ocasião em que ocorreu a análise por cromatografia, o laboratório de óleo essencial era coordenado pelo pesquisador Guilherme Niederauer, e a partir dos resultados obtidos por triplicata observamos que os três principais componentes do nosso óleo essencial, são Citronellal, Citronellol, Isopulegol e uma outra substância que não foi possível ser identificada pelo grupo, por causa do defeito que o pico apresentou, porém acreditamos que seja o Eucaliptol. Assim, nosso óleo possui todos os componentes necessários para ser considerado um óleo de qualidade de eucalipto, demonstrando que arraste a vapor pode ser usado como técnica de extração sem perda significativa de componentes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente, o IAC por liberar o espaço para realização da parte cromatográfica do experimento, um profundo obrigado por todos do grupo pela experiência que recebemos durante a visita. Agradecemos, principalmente, o pesquisador Guilherme Niederauer por nos acompanhar e mostrar as instalações do local.

Agradecemos também a Técnica de Laboratório da Escola Técnica de Paulínia, Edna Cunha, pela ajuda na montagem do nosso aparelho de extração do óleo por arraste a vapor, porque sem sua ajuda com as adaptações técnicas não teríamos produzido o óleo essencial. Além dela acompanhar o grupo durante a visita pelo IAC.

Queremos agradecer ao Celso, Técnico de Laboratório da ETEP do período noturno, por ter elaborado para o grupo um tubo de vidro para conectar e tornar funcional nosso extrator de óleo a vapor, sem ele a extração não podia ser realizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Wolffenbüttel, Adriana Nunes. Base da Química dos Óleos Essenciais e Aromaterapia. São Paulo: Roca, 2010

Cromatografia: Disponível em <http://www.airproducts.com.br/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/gas-chromatography-gc-analytical-laboratories.aspx> acessado 21/11/19

Destilação a vapor: Disponível em https://Destila%C3%A7%C3%A3o_a_vapor acessado 21/11/19

Destilação a vapor: Disponível em <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/destilacao-por-arraste-vapor.htm> acessado 22/11/19

Destilação a vapor: Disponível em <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/destilacao.o.htm> acessado 22/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://saude.abril.com.br/bem-estar/oleos-essenciais-usos-e-contraindicacoes/> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <http://www.bioessencia.com.br/o-que-sao-oleos-essenciais/> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://www.aromaflora.com.br/por-que-as-plantas-produzem-oleo-essencial/> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://www.armazemdoeucalipto.com.br/especies-de-eucalipto-tratado/> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://terraflor.com/loja/oleos-essenciais/eucalipto-citridora-10ml/> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://www.aromaterapiabysamia.com.br/o-que-sao-oleos-essenciais> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <https://cativanatureza.com.br/oleos-essenciais/86-oleo-essencial-de-eucalipto-natural-organico-vegano.html> acessado 23/11/19

Óleo essencial: Disponível em <http://www.mexidodeideias.com.br/industria/o-que-e-o->

iac-ou-o-instituto-agronomico-de-campinas/ acessado
23/11/19

Óleo essencial: Disponível em
<https://www.quinari.com.br/loja/oleo-essencial-de-eucalipto-citriodora/> acessado 24/11/19

Óleo essencial: Disponível em
<https://www.oleos essenciais.org/citronelol/> acessado
24/11/19

Óleo essencial: Disponível em
<https://www.oleos essenciais.org/eucaliptol-ou-1-8-cineol/> acessado 24/11/19

Óleo essencial: Disponível em
<https://www.oleos essenciais.org/limoneno/> acessado
24/11/19