

# ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS COMPOSTOS POR $\beta$ -CARIOFILENO, EUGENOL, ETANOL E ÁGUA APLICADO AO FRACIONAMENTO DE ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO

C. C. KOSHIMA, L. L. VENÂNCIO, K. T. NAKAMOTO, T. K. UMEDA, K. K. ARACAVAL e C. E. C. RODRIGUES

Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: Cristina.chiyoda@usp.br

**RESUMO** – Óleos essenciais apresentam em sua composição hidrocarbonetos terpênicos e terpenos oxigenados. Estes últimos são mais estáveis e aromatizantes, se comparados aos hidrocarbonetos que, quando submetidos ao calor ou oxigênio sofrem degradação resultando na perda de qualidade do óleo. Para melhorar a qualidade dos óleos, a desterpenação propõe o enriquecimento da mistura nos produtos oxigenados através da remoção parcial dos compostos terpênicos. O estudo do equilíbrio de fases fornece as informações essenciais para o correto projeto e otimização dos processos de separação. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo  $\beta$ -cariofileno, eugenol e solvente etanol hidratado foram correlacionados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, os quais apresentaram desempenho similar com valores de desvio global próximos a 0,5% entre as composições experimentais e calculadas. Verificou-se que o eugenol apresentou o maior coeficiente de partição e o aumento da hidratação do solvente ocasionou uma menor migração dos compostos do óleo essencial para a fase solvente.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta um grande potencial de obtenção de diferentes produtos com capacidades aromatizantes e funcionais, fato este extremamente interessante para o mercado de óleos essenciais. No entanto, poucas foram as iniciativas para o melhor aproveitamento destes recursos, o que levou o país para a situação em que se encontra, um exportador de matérias-primas para síntese de produtos com alto valor agregado (Bizzo *et al.*, 2009).

Óleos essenciais são produtos de origem vegetal constituídos por diversos componentes químicos diferentes que incluem majoritariamente compostos voláteis, como hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados, e minoritariamente compostos não voláteis como pigmentos, ceras, resinas e flavonóides (Bizzo *et al.*, 2009; Diaz *et al.*, 2005).

Com relação a fração volátil, os hidrocarbonetos terpênicos apresentam a fórmula molecular  $(C_5H_8)_n$ , sendo classificados em monoterpenos os que apresentarem n igual 2, sesquiterpenos para n

igual a 3 e diterpenos para  $n$  igual a 4. Os compostos oxigenados, ou terpenóides, são derivados de terpenos, os quais podem conter o grupo hidroxila ou carbonila (Colecio-Juárez *et al.*, 2012) e englobam várias classes de espécies químicas tais como aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois e os ácidos (Gironi e Maschietti, 2012).

O óleo essencial de cravo (*Eugenia caryophyllata*) possui diversas atividades biológicas tais como antibacteriana, antifúngica, antioxidante e, também, propriedades inseticidas. Em alimentos este óleo é utilizado como agente aromatizante e antimicrobiano (Wenqiang *et al.*, 2007). Segundo Chaieb *et al.* (2006), os componentes majoritários do óleo de cravo são o eugenol, um álcool terpênico e o sesquiterpeno  $\beta$ -cariofileno.

Os compostos oxigenados assim como os hidrocarbonetos terpênicos apresentam aplicações industriais, no entanto, os terpenóides são os preferidos pelas indústrias devido suas propriedades aromáticas mais pronunciadas e pela elevada solubilidade em soluções aquosas (Cháfer *et al.*, 2004). Os hidrocarbonetos terpênicos tendem a se decompor na presença de calor e oxigênio, gerando odores desagradáveis os quais podem contribuir para a perda de qualidade do óleo (Gironi e Maschietti, 2012).

Desta maneira, a redução do teor de hidrocarbonetos terpênicos e, conseqüentemente, a concentração do óleo em compostos oxigenados, prática industrial conhecida como desterpenação, pode ser realizada a fim de se melhorar a qualidade do óleo essencial bem como seu valor agregado (Sevgili *et al.*, 2008).

Diversas metodologias têm sido propostas na literatura para o fracionamento/desterpenação de óleos essenciais. Entretanto, este processo apresenta algumas dificuldades devido às características delicadas dos referidos óleos (Arce *et al.*, 2007). Neste sentido, a extração líquido-líquido tem sido citada como uma técnica promissora, principalmente devido à possibilidade de condução do processo a temperatura ambiente, o que seria interessante para a manutenção das propriedades sensoriais dos óleos (Haypek *et al.*, 2000).

A utilização do etanol hidratado como solvente para a extração líquida além de visar uma maior segurança para a posterior utilização do extrato, seja para a aplicação deste em fármacos, cosméticos ou alimentos, também pode, dependendo da utilização, dispensar a etapa posterior de dessolventização uma vez que extratos alcoólicos de óleos essenciais apresentam elevada solubilidade em soluções aquosas, podendo, assim, ser facilmente adicionados a bebidas e perfumes. Ademais, estes extratos apresentam grande poder aromático e maior estabilidade devido ao fato das reações de oxidação serem reduzidas na presença de etanol (Li e Tamura, 2008).

O estudo do equilíbrio apresenta-se como a base para a consolidação da extração líquido-líquido aplicada ao fracionamento de óleos essenciais. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo sistematizado do equilíbrio de fases referente aos compostos comumente encontrados nos processos de fracionamento de óleo essencial de cravo por extração líquido-líquido, utilizando como solvente etanol hidratado. Dados experimentais de equilíbrio de fases, a  $25,0 \pm 0,1$  °C, referentes a sistemas contendo componentes do óleo essencial de cravo ( $\beta$ -cariofileno e eugenol) e solvente (etanol e água)

foram obtidos e correlacionados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC.

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido

Uma massa conhecida de eugenol (Sigma-Aldrich,  $\geq 98$  %, CAS 97-53-0) foi adicionada a uma massa conhecida de  $\beta$ -cariofileno (Sigma-Aldrich,  $\geq 80$  %, CAS 87-44-5). A esse óleo modelo, mistura do composto oxigenado e hidrocarboneto sesquiterpênico, foi adicionado o solvente etanol hidratado, na proporção 1:1 (óleo: solvente). As soluções etanólicas contendo 6, 12, 17, 23, 27, 32 e 40 % de água foram preparadas pela adição de água deionizada (Millipore, modelo Direct-Q3, França) ao etanol absoluto (Merck,  $\geq 99,8$  %).

A concentração global da mistura foi previamente determinada e cada componente do sistema ( $\beta$ -cariofileno + eugenol + etanol hidratado) foi pesado em balança analítica (precisão 0,0001g) (Adam, modelo PW 254, EUA) diretamente em tubo de polipropileno (capacidade 15 e 50 mL).

Os tubos foram vedados e agitados vigorosamente por 10 minutos com auxílio de agitador (IKA, modelo Lab dancer, Alemanha), centrifugados por 30 minutos a 5000 g, na temperatura de 25 °C em centrífuga com controle de temperatura (Thermo Electron Corporation, modelo CR3i, França) e deixados em repouso durante 24 horas em banho termostatzado (Marconi, modelo MA-184, Brasil), a  $25,0 \pm 0,1$  °C. Após o tratamento, amostras das fases foram retiradas e imediatamente submetidas às análises de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC, Shimadzu, modelo 2010AF, Japão) e titulação Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça) para determinação do teor de água.

As condições experimentais utilizadas no CG-DIC foram: coluna DBFFAP 0,25  $\mu$ m, 30 m x 0,25 mm d.i. (Agilent, EUA); hélio como gás de arraste na taxa de 1,13 mL/min; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (taxa de 8 °C/min); temperatura do detector de 280 °C. Neste trabalho foi utilizada a metodologia de padronização externa.

### 2.2. Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio

Dados experimentais de equilíbrio do sistema modelo de óleo de cravo composto por  $\beta$ -cariofileno (1) + eugenol (2) + etanol (3) + água (4) foram usados para ajustar parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC. As equações para os coeficientes de atividade de ambos os modelos, expressos em frações mássicas, podem ser visualizados em Rodrigues *et al.* (2004).

A estimativa dos valores dos parâmetros de interação binários foi baseada na minimização da função objetivo de composições (Equação 1), de acordo com Stragevitch e d'Ávila (1997).

$$S = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{C-1} \left[ \left( \frac{w_{inn}^{FT,ex} - w_{inn}^{FT,calc}}{\sigma_{w_{inn}^{FT}}} \right)^2 + \left( \frac{w_{inn}^{FS,ex} - w_{inn}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{inn}^{FS}}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

onde  $D$  é o número total de grupos de dados,  $N$  é o número total de linhas de amarração e  $C$  é o número total de componentes no grupo de dados  $m$ .  $w$  é fração mássica, os subscritos  $i$ ,  $n$  e  $m$  são componente, tie line e número de grupos, respectivamente, e os superescritos  $FT$  e  $FS$  referem-se às fases terpênica e solvente, respectivamente;  $ex$  e  $calc$  referem-se aos valores experimentais e calculados das concentrações dos componentes nas fases.  $\sigma_{w_{nm}}^{FT}$  e  $\sigma_{w_{nm}}^{FS}$  são os valores dos desvios padrão observados nas composições das duas fases líquidas.

Os desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas foram estimados de acordo com a Equação 2.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n \sum_i^C \left[ \left( w_{i,n}^{FT,ex} - w_{i,n}^{FT,calc} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{FS,ex} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mistura modelo de óleo essencial de cravo foi composta por  $\beta$ -cariofileno e eugenol, os componentes majoritários do óleo segundo Chaieb *et al.* (2006). Os dados experimentais de equilíbrio obtidos, na temperatura de  $25,0 \pm 0,1$  °C, para o sistema modelo de óleo de cravo, composto por  $\beta$ -cariofileno (1) + eugenol (2) + etanol (3) + água (4), foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binários dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Os parâmetros de interação binários obtidos para ambos os modelos são apresentados na Tabela 1, sendo os desvios entre as composições experimentais e calculadas, obtidos via Equação 2, mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por  $\beta$ -cariofileno (1), eugenol (2), etanol (3) e água (4), a  $25,0 \pm 0,1$  °C

Pares ij	Modelo NRTL			Modelo UNIQUAC	
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$\alpha_{ij}$	$A_{ij}$	$A_{ji}$
12	-290,53	-2,1529	0,10001	-78,717	4,1555
13	277,75	525,91	0,31879	349,97	-95,189
14	229,38	5573,3	0,10542	773,69	285,93
23	-927,59	552,42	0,10012	100,33	-170,21
24	-779,61	4771,1	0,15961	-101,83	275,00
34	462,41	-704,95	0,10001	283,57	-320,04

O coeficiente de distribuição ( $k_i$ ) (Equação 3) é a razão entre as frações mássicas de cada um dos componentes presentes na fases solvente e terpênica.

$$k_i = \frac{w_i^{FS}}{w_i^{FT}} \quad (3)$$

Tabela 2 - Desvios médios entre as composições experimentais e calculadas para o sistema modelo de óleo de cravo

Teor nominal de água no solvente (% mássica)	$\Delta w(\%)$ NRTL	$\Delta w(\%)$ UNIQUAC
6	0,80	0,47
12	0,92	0,84
17	0,31	0,51
23	0,44	0,44
27	0,37	0,34
32	0,22	0,33
40	0,28	0,29
Desvio global	0,51	0,50

Os valores de coeficiente de distribuição dos compostos  $\beta$ -cariofileno ( $k_1$ ) e eugenol ( $k_2$ ) em função do teor de compostos oxigenados na fase terpênica para os sistemas modelo de óleo essencial de cravo são apresentados na Figura 1. Nesta figura é possível observar que, para todos os níveis de água no solvente, o aumento do teor de compostos oxigenados na fase terpênica diminui a extração do eugenol. No que se refere ao coeficiente de distribuição do  $\beta$ -cariofileno, este parece não sofrer mudanças significativas com relação a modificações na composição de eugenol na fase terpênica.

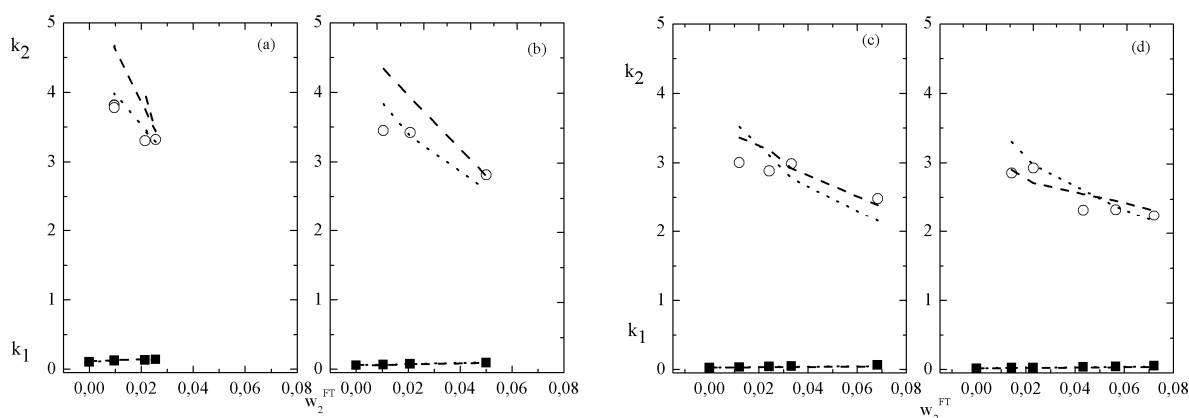


Figura 1 - Coeficientes de distribuição, a  $25,0 \pm 0,1$  °C, do  $\beta$ -cariofileno ( $k_1$ ) e eugenol ( $k_2$ ) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica ( $w_2^{FT}$ ). (a) etanol com 12,46 % de água, em massa; (b) etanol com 16,64 % de água, em massa; (c) etanol com 23,60 % de água, em massa; (d) etanol com 27,99 % de água, em massa. Experimental: (■)  $k_1$  e (○)  $k_2$ . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC.

O aumento da hidratação do solvente está associado à diminuição da solubilidade mútua levando à diminuição dos coeficientes de partição dos componentes do óleo essencial, em maior extensão para o eugenol do que para o  $\beta$ -cariofileno (vide Figura 1). Adicionalmente, verifica-se que, entre os componentes do óleo essencial de cravo modelo, o composto oxigenado é o que apresenta os maiores valores de coeficiente de partição, possibilitando desta maneira, o fracionamento da mistura.

A seletividade do solvente (Equação 4), infere sobre a capacidade do solvente em extrair

compostos oxigenados sem extrair teores apreciáveis de hidrocarboneto sesquiterpênico.

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (4)$$

Os valores de seletividade, a  $25,0 \pm 0,1$  °C, do eugenol em relação ao  $\beta$ -cariofileno ( $S_{2/1}$ ) em função do teor de eugenol na fase terpênica (FT) são mostrados na Figura 2, na qual observa-se valores de seletividade mais elevados associados a maior hidratação do solvente. De fato, a inclusão do componente água faz-se imprescindível para a formação de duas fases líquidas, uma vez que o etanol é completamente miscível nos componentes do óleo essencial. A água modifica a polaridade do solvente tornando o processo factível.

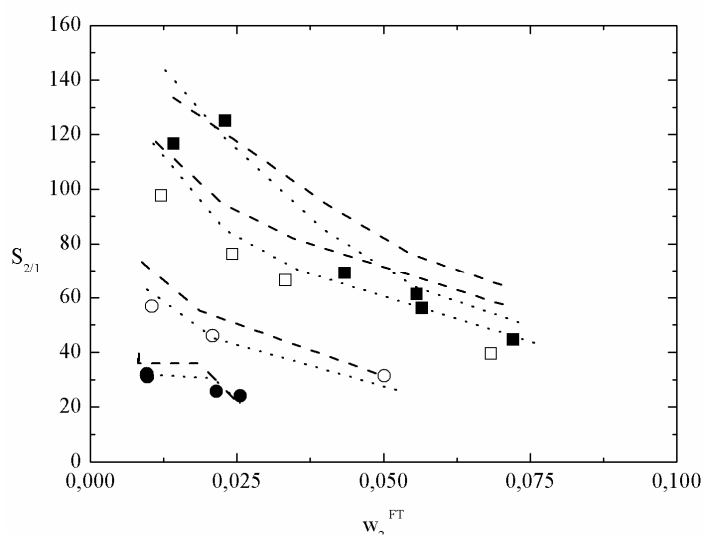


Figura 2 - Seletividade do eugenol em relação ao  $\beta$ -cariofileno ( $S_{2/1}$ ) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica ( $w_2^{FT}$ ). Experimental: (●) etanol com 12,46 % de água; (○) solvente etanol com 16,64 % de água; (□) etanol com 23,60 % de água e (■) etanol com 27,99 % de água. Calculado: (---) NRTL e (...) UNIQUAC.

Na Figura 2 verifica-se, ainda, que os valores de seletividade são muito superiores a unidade, ou seja, o solvente apresenta maior afinidade pelo eugenol do que pelo  $\beta$ -cariofileno sugerindo, assim, a possibilidade do fracionamento do óleo essencial de cravo.

Alguns trabalhos na literatura reportam o equilíbrio líquido-líquido de compostos comumente encontrados em óleos essenciais e solvente etanol hidratado (Koshima *et al.*, 2012; Capellini *et al.*, 2012; Chiyoda *et al.*, 2011; Arce *et al.*, 2004, 2005). Os dados experimentais apresentados para o sistema modelo de óleo de cravo estão qualitativamente de acordo com estes estudos, entretanto, quantitativamente verifica-se que os valores de coeficiente de distribuição do composto oxigenado bem como de seletividade apresentam-se superiores. Por outro lado, observa-se que o hidrocarboneto sesquiterpênico  $\beta$ -cariofileno apresenta uma menor partição em relação ao hidrocarboneto

monoterpênico limoneno.

Com base nas Figuras 1 e 2 apresentadas, as quais possibilitam confrontar os valores experimentais determinados com os calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, é possível inferir que ambos os modelos proporcionam uma descrição satisfatória e semelhante dos dados experimentais de coeficiente de partição e seletividade. Estes comentários estão de acordo com os baixos valores de desvio global obtidos para os modelos termodinâmicos (vide Tabela 2).

#### 4. CONCLUSÕES

Pode-se inferir que o processo de desterpenação do óleo essencial de cravo, utilizando como solvente o etanol hidratado é viável, sendo possível a obtenção de frações enriquecidas em eugenol. Em comparação com os dados encontrados na literatura, estes sistemas apresentaram valores superiores de seletividade e coeficientes de partição dos terpenóides, fatores que viabilizam a eficiência do processo. Com relação à descrição dos dados experimentais, os modelos estudados apresentaram desempenho similar e satisfatório com valores de desvio global próximos a 0,5 %. A estimativa dos parâmetros de interação binários é importante para predizer o equilíbrio de fases envolvendo sistemas reais e simular o processo de fracionamento.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processos nº 2010/20789-0; 2011/02476-7; 2012/15323-7; 2012/15317-7) e CNPq (bolsa PIBIC) pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS

- ARCE A., POBUDKOWSKA A., RODRÍGUEZ O., SOTO A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: effect of the temperature. *Chem. Eng. J.*, v.133, p. 213-218, 2007.
- ARCE, A., MARCHIARO, A., MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M., SOTO, A. Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 83, p.366-370, 2005.
- ARCE, A., MARCHIARO, A., SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of linalool + ethanol + water, water + ethanol + limonene, and limonene + linalool + water systems. *J. Solution Chem.*, v. 33, p. 561-569, 2004.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*, v.32, p.588-594, 2009.
- CAPELLINI, M. C., CARVALHO, F. H., CHIYODA, C., ARACAVA, K. K., RODRIGUES, C. E. C. Estudo do equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas modelo compostos por componentes do óleo essencial de orégano e solvente alcoólico, a 25 °C. XIX COBEQ, 2012.
- CHÁFER, A.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M. C.; BERNA, A. The influence of the temperature on the Liquid-liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + H<sub>2</sub>O. *Fluid Phase Equilib.*, v.224, p.251-

256, 2004.

CHAIÉB, K., HAJLAOUI, H., ZMANTAR, T., KAHLA-NAKBI, A. B., ROUABHIA, M., MAHDOUANI, K., BAKHROUF, A. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. *Phytother. Res.*, v.21, p. 501-506, 2006.

CHIYODA, C., CAPELLINI, M. C., GEREMIAS, I. M., CARVALHO, F. H., ARACAVA, K. K., BUENO, R. S., GONÇALVES, C. B., RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of bergamot essential oil using liquid-liquid. *J. Chem. Eng. Data*, v.56, p. 2362-2370, 2011.

COLECIO-JUÁREZ, M. C., RUBIO-NÚÑEZ, R. E., BOTELLO-ÁLVAREZ, J. E., MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, G. M., NAVARRETE-BOLAÑOS, J. L., JIMÉNEZ-ISLAS, H. Characterization of volatile compounds in the essential oil of sweet lime (*Citrus limetta* Risso). *Chil. J. Agr. Res.*, v.72, p. 275-280, 2012.

DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; BRIGNOLE, E.A. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids. Optimal process and solvent cycle design. *Journal of Supercritical Fluids*, v.35, p.49-61, 2005.

GIRONI, F., MASCHIETTI, M. Phase equilibrium of the system supercritical carbon dioxide–lemon essential oil: New experimental data and thermodynamic modeling. *J. Supercrit. Fluids*, v.70, p.8-16, 2012.

HAYPEK, E.; SILVA, L.H.M.; BATISTA, E.; MARQUES, D. S.; MEIRELES, M.A.A.; MEIRELLES, A.J.A. Recovery of aroma compounds from orange essential oil, *Braz. J. Chem. Eng.*, v.17, p.705-712, 2000.

KOSHIMA, C. C., CAPELLINI, M. C., GEREMIAS, I. M., ARACAVA, K. K., GONÇALVES, C. B., RODRIGUES, C. E. C. Fractionation of lemon essential oil by solvent extraction: phase equilibrium for model systems at T=298.2 K. *J. Chem. Thermodyn.*, v.54, p. 316 - 321, 2012.

LI, H.; TAMURA, K. Ternary liquid–liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15K. *Fluid Phase Equilib.*, v.263, p.223-230, 2008.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + g-Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilib.*, v. 216, p. 271-283, 2004.

SEVGILI, L. M.; SAHIN, S.; KIRBASLAR, S. I. Liquid-liquid equilibria of (limonene + linalool + ethylene glycol or diethylene glycol or triethylene glycol or 1,2-propylene glycol) ternary systems, *J. Chem. Eng. Data*, v.53, p.737–741, 2008.

STRAGEVITCH, L., D'AVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.*, v.14, p.41-52, 1997.

WENQIANG, G., SHUFEN, L., RUIXIANG, Y., SHAOKUN, T., CAN, Q. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. *Food Chem.*, v.101, p.1558-1564, 2007.