

FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE COPAÍBA (*Copaifera multijuga*) UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS

A. D. PEÇANHA¹, M.R.A. FERREIRA², M.A.M. GALVÃO², L.A.L. SOARES², L. STRAGEVITCH¹ e L. DANIELSKI¹

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

¹Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Combustíveis (LAC).

²Departamento de Ciências Farmacêuticas, Laboratório de Farmacognosia (LF).

E-mail para contato: andreadacalpeanha@yahoo.com.br

RESUMO – No presente trabalho realizou-se o fracionamento da óleo-resina de copaíba por meio das técnicas de hidrodestilação, esterificação básica e com CO₂ supercrítico. A técnica de hidrodestilação apresentou o melhor resultado em relação ao rendimento global em detrimento aos demais. O fracionamento supercrítico foi conduzido com dióxido de carbono na temperatura de 60°C e nas pressões de 95 e 250 bar. As análises dos perfis cromatográficos obtidos foram realizadas.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a obtenção de biocompostos ativos e de alto valor agregado justificam as crescentes pesquisas realizadas tanto na área da engenharia química e de alimentos quanto na da farmacologia. Além disso, há interesse em se encontrar compostos naturais que possam substituir substâncias sintéticas, devido à nova postura de consumidores cada vez mais preocupados com a segurança dos produtos que adquirem (PIERI et al., 2009). Conhecida popularmente como copaíba, a *Copaifera multijuga* Hayne (Caesalpiniaceae) é uma espécie vegetal encontrada na região Amazônica e foi objeto de estudo neste trabalho.

A denominação copaíba deriva do tupi e significa árvore de depósito, devido ao alto teor de óleo-resina encontrado no interior de seu tronco. O óleo é utilizado na medicina popular como anti-inflamatório e antisséptico, sendo composto principalmente por sesquiterpenos e diterpenos, onde o trans-cariofileno configura-se como o composto químico principal, adotado como marcador na obtenção do caderno de qualidade. Entretanto, um dos maiores desafios para a padronização do perfil químico do óleo-resina sedimenta-se na alta complexidade dos seus constituintes aliada à falta de metodologia analítica específica e seletiva para extrair e quantificar um ou mais compostos presentes na matriz vegetal em questão (BARRETO Jr. et al., 2005).

O rigor adotado pela legislação vigente, no que tange ao controle de qualidade, aliado à falta de metodologias específicas em compêndios oficiais resultam no desenvolvimento de métodos analíticos e de extração que atendam à especificidade de cada matriz vegetal, assegurando assim a segurança e eficácia dos compostos obtidos. Neste contexto, a tecnologia de fracionamento por via supercrítica pode ser considerada como um método eficaz no isolamento e obtenção de compostos de matrizes vegetais (AGHEL et al., 2004).

No estudo proposto, frações voláteis do óleo de copaíba foram obtidas por meio de hidrodestilação, esterificação básica e ad-/dessorção com sílica-gel e CO₂ supercrítico. A

partir das amostras obtidas, perfis cromatográficos foram gerados em cromatógrafo a gás (CG), acoplado a detector de ionização de chama (DIC) com o intuito de caracterizar e padronizar uma série de parâmetros de qualidade, para uma posterior validação analítica para controle de qualidade do óleo de copaíba.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O óleo bruto de copaíba utilizado nos ensaios foi fornecido pela *Consultoria Farmacêutica em Recife (CONSULFAR)*, empresa sediada na cidade do Recife (PE) e oriundo da região Amazônica. A Figura 1 apresenta o fluxograma da metodologia experimental adotada neste estudo.



Figura 1 - Fluxograma da metodologia experimental para este estudo.

2.1 Hidrodestilação

Aproximadamente 18 mL da óleo-resina de copaíba, proveniente do caule do vegetal, foram submetidos à hidrodestilação durante um período de 90 min e 85°C de temperatura. Após o resfriamento, a fração volátil foi recolhida e dessecada com sulfato de sódio anidro e o volume determinado. O experimento foi realizado em triplicata e o seu rendimento calculado pela média das repetições. As amostras foram acondicionadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração até o momento da cromatografia. Na Figura 2 apresenta-se o modelo esquemático do equipamento utilizado para a realização dos experimentos.

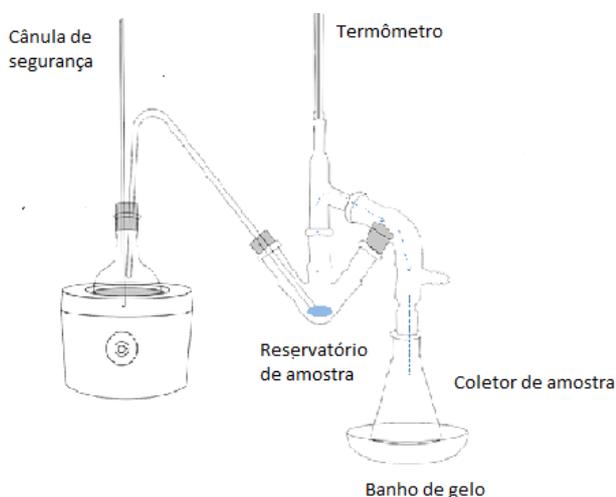


Figura 2 – Aparato experimental utilizado nos experimentos de hidrodestilação.

2.2 Esterificação Básica

A esterificação foi realizada segundo a metodologia proposta por Hartman e Lake (apud BARRETO Jr. et al., 2005) e consiste no aquecimento da óleo-resina juntamente com metanol anidro e hidróxido de potássio (Figura 3). Os ácidos orgânicos que compõem o óleo se mantêm na forma desprotonada ocorrendo a metilação do grupamento carboxílico. O grupamento hidroxila dos ácidos interage com o meio aquoso, tornando a substância mais volátil. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas até o momento da realização da análise cromatográfica.

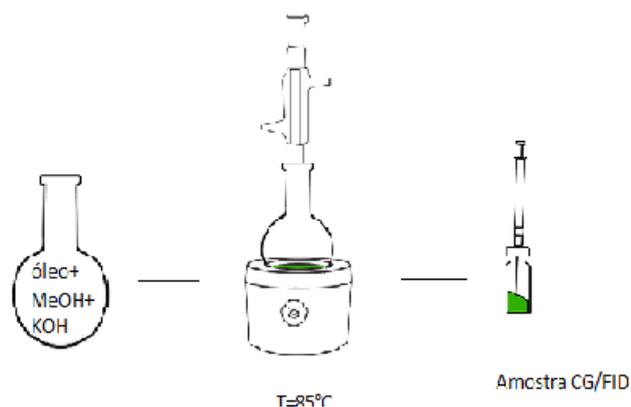


Figura 3 – Esquema para o processo de esterificação básica.

2.3 Fracionamento Supercrítico

Aproximadamente 5g da óleo-resina de copaíba foram adicionados em 20 g de sílica-gel (1:4) e homogeneizados. A mistura sílica-gel/óleo-resina foi inserida em um extrator de seção circular encamisado e mantida na temperatura de 60°C. O processo foi conduzido em dois níveis de pressão (95 e 250 bar) e a vazão de dióxido de carbono foi mantida em aproximadamente 1,5 g/min. As amostras foram recolhidas em intervalos pré-determinados de tempo em frascos âmbar, pesadas e armazenadas até o momento das análises. A Figura 4 apresenta o equipamento utilizado no ensaio de fracionamento supercrítico.



Figura 4 – Equipamento utilizado no processo de fracionamento com CO₂ supercrítico.

2.4 Metodologia Analítica

O desenvolvimento do método quantitativo de análise por meio de CG/FID foi

realizado por padronização externa com o uso de padrão comercial de trans-cariofileno (*Sigma/USA*). Aproximadamente 0,5 μ L das amostras obtidas por meio das técnicas descritas anteriormente foram injetadas em cromatógrafo à gás modelo GC-17A (*Shimadzu*), equipado com detector de ionização de chama (DIC). A coluna (sílica fundida) utilizada possui as seguintes dimensões: 30 m de comprimento, 25mm de diâmetro interno e 25 μ m de microfilme. A razão de Split foi de 100 e hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 2,0 mL.min⁻¹. A rampa de temperatura foi definida como uma isoterma inicial de 5 minutos a 120°C seguida por taxa de aumento de 2°C até 160°C, posteriormente a taxa de aumento foi de 20°C até 240°C.

As temperaturas do injetor e do detector foram programadas para 250 e 260°C, respectivamente. O pico referente ao padrão foi identificado por meio da co-injeção do padrão e amostra e através de comparação dos tempos de retenção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração volátil do óleo de copaíba obtida por meio de hidrodestilação apresentou-se transparente e límpida e o seu rendimento médio foi de 67,66% \pm 0,32, enquanto que a obtida por esterificação básica apresentou 44,62% \pm 0,28 de rendimento. Em relação ao perfil qualitativo, o cromatograma da fração volátil obtida por hidrodestilação (B) apresentou 28 picos contra os 53 picos da amostra esterificada (A), conforme apresenta a Figura 5.

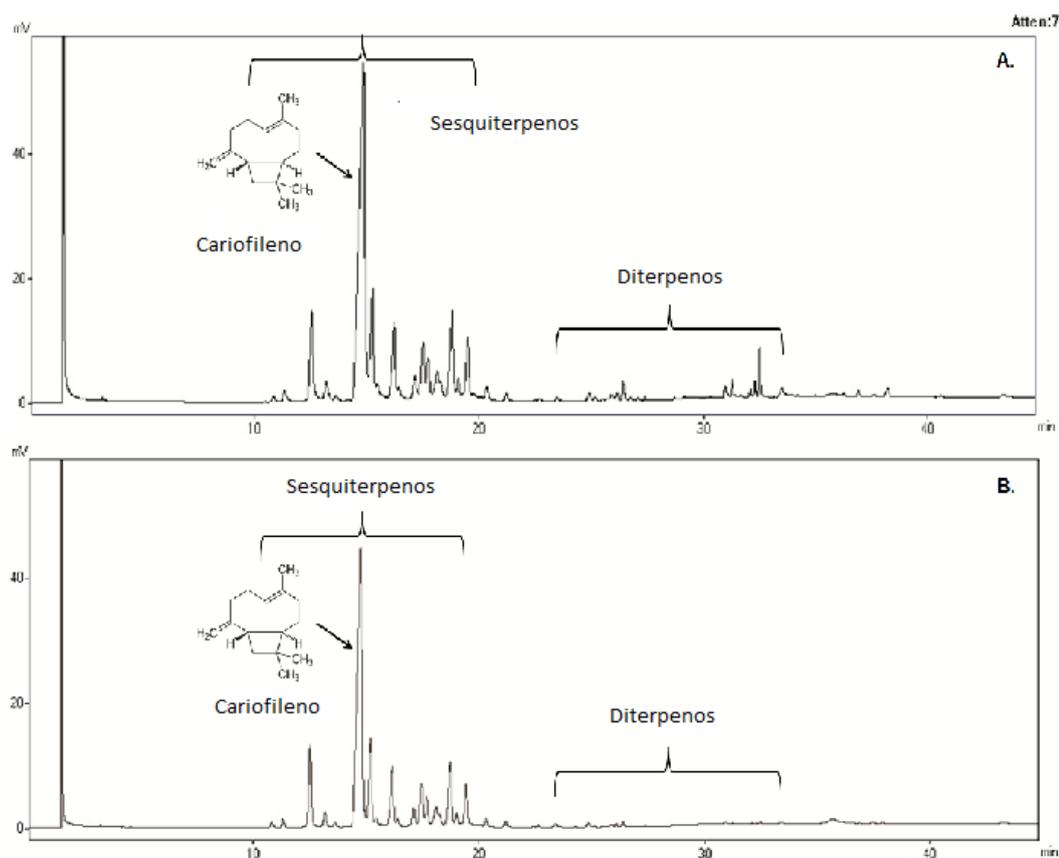


Figura 5 – Perfil cromatográfico das amostras: (A) amostra esterificada; (B) amostra obtida por hidrodestilação.

Através da análise da Figura 5, os resultados sugerem que o procedimento de esterificação foi mais eficaz de modo a manter a composição química do óleo-resina. No entanto, alguns destes picos podem ser apenas referentes a produtos de degradação química, pois a concentração do marcador na amostra esterificada foi menor do que naquela obtida por meio da hidrodestilação. Cabe ressaltar que, devido à elevada proporção de trans-cariofileno no vapor destilado, a adoção do método de hidrodestilação se mostrou mais adequado.

Para fins de comparação, experimentos de ad-/dessorção com CO₂ supercrítico foram realizados a 60°C. O fracionamento do óleo de copaíba com CO₂ supercrítico apresentou um rendimento de 44,39% (em massa). Entretanto, não foi possível realizar o isolamento do trans-cariofileno em nenhuma das frações das amostras obtidas (Figura 6).

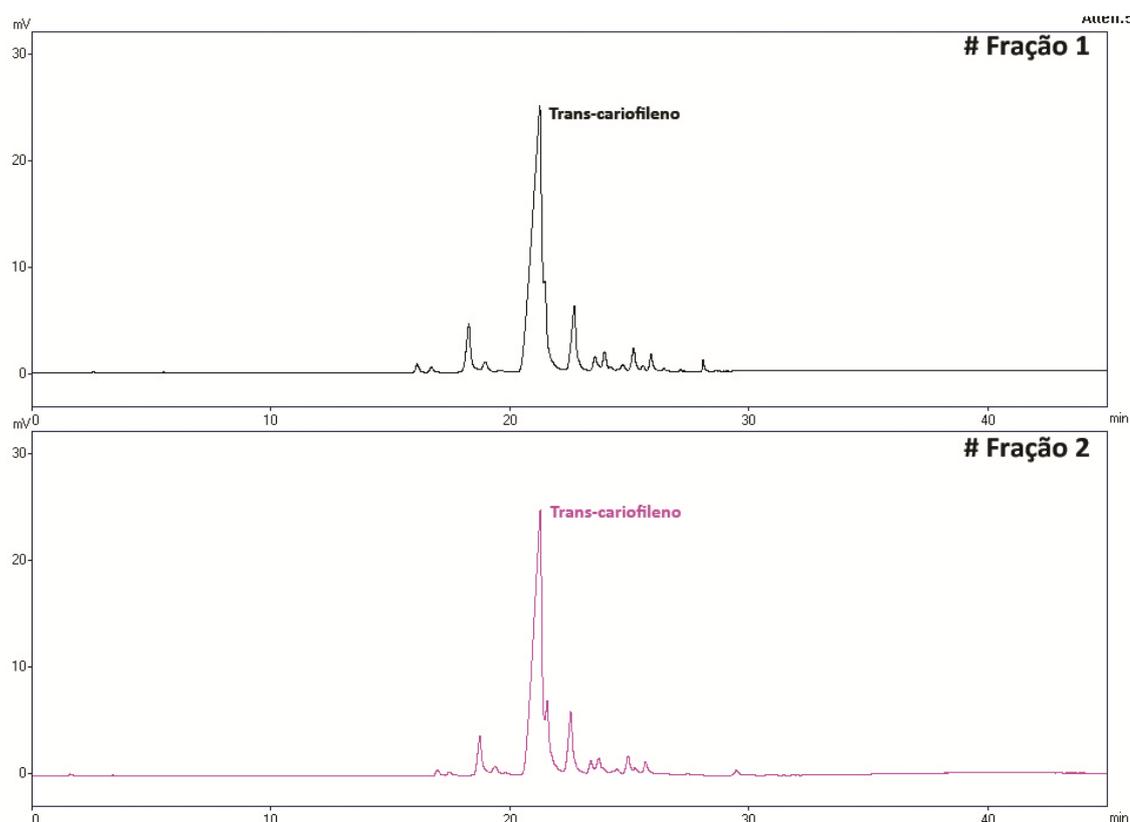


Figura 6 – Perfis cromatográficos das frações obtidas por via supercrítica a 60°C:
 Fração 1 – 95 bar; Fração 2 – 250 bar.

4. CONCLUSÃO

Ao fim deste estudo pode-se inferir que, embora o fracionamento em condição supercrítica seja um processo de separação eficiente e que a esterificação pode ser utilizada para a obtenção de uma maior resolução para análise qualitativa da amostra, os resultados demonstraram que o processo de hidrodestilação apresentou vantagens, como a simplicidade da análise, baixo custo do processo e bom rendimento. Entretanto, para que o processo de hidrodestilação seja realmente considerado adequado para a rotina de análise de controle de qualidade, o método ainda deve ser avaliado de acordo com a legislação vigente.

5. REFERÊNCIAS

AGHEL, N.; YAMINI, Y.; HADJIAKHOONDI, A.; POURMORTAZAVI, S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. *Talanta*, v. 62, p. 407-11, 2004.

PIERI, F.A. et al. Óleo de copaíba (*Copaifera sp.*): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. *Rev. bras. plantas med.* Vol.11, n.4, p. 465-472, 2009.

BARRETO JUNIOR, A. G., et al. Cromatografia de troca-iônica aplicada ao isolamento da fração ácida do óleo de copaíba (*Copaifera multijuga*) e da sacaca (*Croton cajucara*). *Quím. Nova*. Vol.28, n.4, p. 719-722, 2005.