

# EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ERVA-DOCE UTILIZANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO COM PRÉ-TRATAMENTO DE MICRO-ONDAS

J. J. B., SILVA FILHO e R. M. F., VARGAS

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Depto. de Engenharia Química  
E-mail para contato: juarez.borges@acad.pucrs.br

RESUMO – A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico foi estudada para a erva doce (*Pimpinella anisum* L.) pré-tratada com micro-ondas. A modelagem matemática via modelo difusivo se mostrou satisfatória com relação aos resultados experimentais. Os coeficientes de difusão determinados para o processo de extração foram de  $1,50 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  e  $1,15 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  para os tempos de pré-tratamento de 20s e 60s, respectivamente e o pré-tratamento aumentou em 38% o rendimento mássico da extração. A análise cromatográfica do óleo essencial obtido indicou o anetol como composto majoritário totalizando 66% do total.

## 1. INTRODUÇÃO

A modelagem matemática de processos de extração utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico é essencial para a implementação industrial em larga escala e também para a otimização de tais processos. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de pré-tratamento com micro-ondas no rendimento mássico de extrações que utilizam dióxido de carbono em estado supercrítico como solvente para obter óleos essenciais de sementes de erva-doce (*Pimpinella anisum* L.), bem como identificar os compostos presentes no óleo utilizando cromatografia.

### 1.1. Erva-doce e seus usos

A erva-doce (*Pimpinella anisum* L.) é uma planta da família Apiaceae que é cultivada em abundância na Ásia e na América Latina (Rodrigues et al, 2003). Os frutos (“sementes”) da erva-doce apresentam coloração amarelo-esverdeada (Besharati-Seidan et al, 2005) e contêm de 1,5% a 6%, em massa, de matéria volátil (óleo essencial), sendo o anetol o seu componente majoritário (Özel, 2008). O fruto da erva-doce é utilizado em infusões e chás por suas propriedades fitoterápicas, tais como ação digestiva, diurética e expectorante (Rodrigues et al, 2003), o que o torna importante em aplicações nas indústrias farmacêutica e de alimentos (Rodrigues et al, 2003); suas propriedades aromatizantes e antioxidantes também o tornam importante na indústria de cosméticos (Özel, 2008).

A matéria volátil presente em plantas pode ser chamada de óleo essencial. Em geral, óleos essenciais consistem em uma mistura de terpenos, mas também podem apresentar outros compostos não terpênicos. A extração de óleos essenciais utilizando CO<sub>2</sub> em estado supercrítico tem sido amplamente estudada nos últimos anos devido à necessidade, imposta

por legislação específica e/ou demandas de consumidores, de utilização de tecnologias limpas. De fato, a substituição de solventes orgânicos por CO<sub>2</sub> se mostra vantajosa não só no âmbito ambiental, como também no quesito operacional, devido à facilidade de separação do óleo essencial do CO<sub>2</sub>, que se dá simplesmente por evaporação do solvente (Pereira e Meireles, 2007). Além disso, extrações supercríticas podem ser realizadas em temperaturas muito mais próximas da temperatura ambiente, a fim de evitar a degradação de componentes dos óleos essenciais extraídos – o que os torna de melhor qualidade do que óleos obtidos por métodos que empregam alta temperatura, como arraste a vapor (Moyler, 1993).

## **1.2. Modelagem matemática**

A modelagem matemática é essencial para a operação de um processo da forma mais adequada. O modelo matemático gerado possibilita simular diferentes condições de processo sem a necessidade de novos experimentos, o que significa que a avaliação de novas condições de operação se torna mais rápida (Reverchon, 1997).

## **1.3. Pré-tratamento com micro-ondas**

A radiação de micro-ondas é absorvida pelos materiais e convertida em calor. Em alimentos, são as moléculas polares que interagem com esta radiação. A molécula de água presente na amostra, ao tentar orientar-se conforme o campo de micro-ondas, que varia milhões de vezes por segundo, gera energia cinética que é convertida em calor (Li, 2002). A ação da radiação de micro-ondas se dá nas membranas celulares da planta, e o calor gerado pelas micro-ondas rompe a membrana celular das plantas e cria poros em sua estrutura, o que facilita a penetração do solvente durante a extração, resultando numa maior retirada de óleo destas estruturas e aumentando o rendimento da extração (Sayyar et al, 2011).

## **1.4. Análise cromatográfica**

Uma das técnicas mais utilizadas para a análise de óleos essenciais é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Bandoni, 2008). A cromatografia gasosa permite a separação das substâncias voláteis do óleo. Após a separação, os componentes são identificados e quantificados num detector (Harris, 2001).

# **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

## **2.1. Pré-tratamento da amostra**

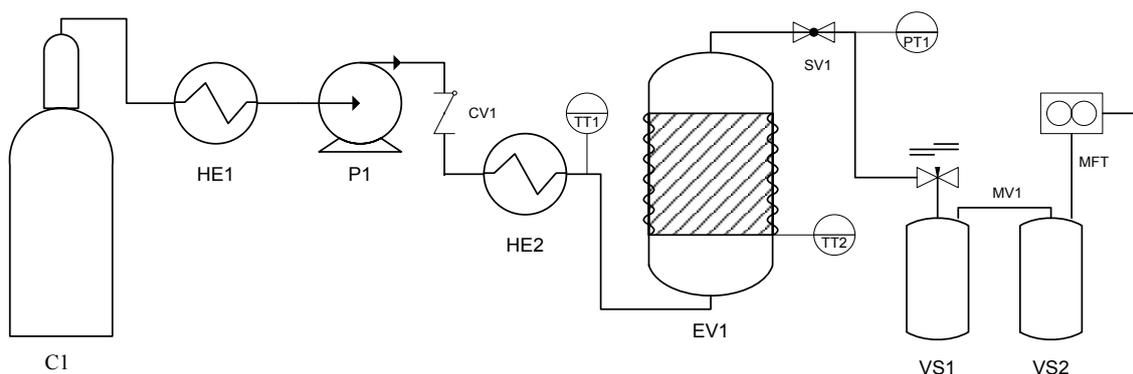
Os frutos (“sementes”) da erva-doce foram obtidos no Mercado Público em Porto Alegre, RS, Brasil. O pré-tratamento dos frutos da erva-doce foi realizado utilizando um forno de micro-ondas GE (900W). 100g dos frutos foram pesados em uma balança e distribuídos uniformemente no prato do micro-ondas. Os tempos de pré-tratamento foram definidos como 20s e 60s. Após o tratamento no forno de micro-ondas, os frutos foram triturados utilizando um moinho de facas Siemsen de 900W. O tempo total de trituração da amostra foi de 60s, com intervalos a cada 5s para a homogeneização da amostra no moinho; uma análise granulométrica mostrou que o diâmetro médio desta amostra era de 0,0942mm.

## 2.2. Extração supercrítica

A amostra triturada foi encaminhada para a unidade piloto de extração supercrítica do Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da PUCRS. As condições de operação foram definidas com base em estudos de Rodrigues et al (2003); as extrações foram realizadas nas seguintes condições: temperatura de 35°C, pressão de 80 bar e vazão de 1000 g/h, sendo o tempo de pré-tratamento a variável investigada.

Inicialmente, 100g da amostra foram colocados no vaso de extração (EV1). Então, a temperatura de extração (35°C), que é garantida pelo trocador de calor (HE2), foi determinada no sistema de controle da unidade. Após ter sido atingida esta temperatura, o cilindro (C1) contendo dióxido de carbono foi aberto e deu-se início à pressurização do sistema até a pressão desejada de processo (80 bar). Ao ser atingida a pressão de operação, iniciou-se a extração do óleo essencial, sendo a vazão mássica de CO<sub>2</sub> controlada pela válvula do vaso de coleta de amostra (VS1). Os dados de massa acumulada de amostra foram utilizados para construir uma curva de extração a qual foi posteriormente usada nas modelagens matemáticas.

Figura 1 – Unidade piloto de extração supercrítica



## 2.3. Modelagem matemática

Um modelo matemático representado pela 2ª Lei de Fick (baseado, portanto, nos mecanismos da difusão para descrever a transferência de massa durante a extração do óleo essencial) foi utilizado para descrever o processo de obtenção de óleo do fruto da erva-doce. A solução para o modelo foi apresentada por Crank (1975) para diferentes geometrias. Neste trabalho, foi utilizada a solução onde considera-se a difusão unidimensional em uma placa plana com as concentrações na superfície da amostra em equilíbrio com o solvente cuja formulação matemática é a seguinte (Crank, 1975):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\} \quad (1)$$

Na qual  $t$  é o tempo,  $M_t$  é a massa coletada para um tempo  $t$  de extração,  $M_\infty$  é a massa retirada do material vegetal para uma extração com tempo infinito,  $l$  é a semi-espessura da placa (neste caso,  $l$  é a metade do diâmetro da partícula) e  $D$  é o coeficiente efetivo de

difusão; o coeficiente de difusão,  $D$ , foi ajustado utilizando os dados experimentais obtidos a partir da extração.

## 2.4. Análise cromatográfica

O óleo essencial obtido na extração foi analisado por um cromatógrafo gasoso Agilent (modelo 7890A) acoplado a um espectrômetro de massa Agilent (modelo 5975C VL MSD). A programação de temperatura do forno do cromatógrafo foi definida da seguinte forma: a primeira etapa de aquecimento foi até 60°C, mantida por 8 minutos. Após, a temperatura foi aumentada para 180°C a uma taxa de 3°C/min, onde foi mantida durante 1 minuto e por fim, a temperatura do forno foi aumentada para 250°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min; a temperatura foi mantida neste patamar por 10 minutos. Os compostos foram, então, identificados com a ajuda do cromatograma obtido e com a comparação dos espectros de massa e índices de retenção da biblioteca Adams (2007).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As extrações por CO<sub>2</sub> supercrítico tiveram rendimento mássico de (m/m) de 2,63% para a extração realizada com pré-tratamento de 60s e de 2,58% para a extração realizada com pré-tratamento de 20s. Em comparação, na extração onde não foi realizado o pré-tratamento da amostra, o rendimento foi de 1,90% em massa, o que mostra que o pré-tratamento traz um aumento de cerca de 30% no rendimento mássico da extração, confirmando a tese de que o pré-tratamento com micro-ondas afeta a disponibilidade de óleo essencial extraível pelo CO<sub>2</sub>.

Figura 2 – Curva da extração supercrítica: amostra submetida a 60s de pré-tratamento.

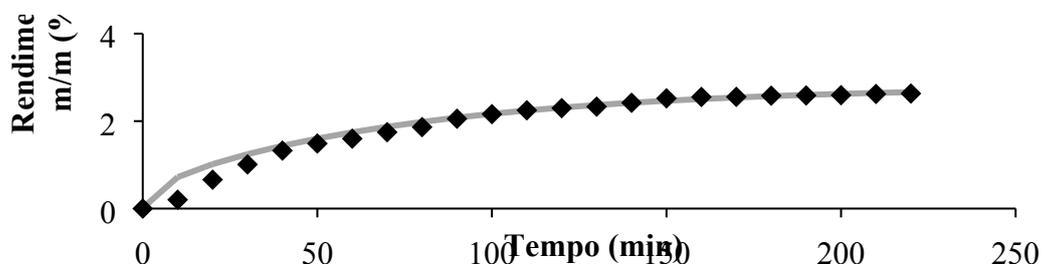


Figura 3 – Curva da extração supercrítica: amostra submetida a 20s de pré-tratamento.

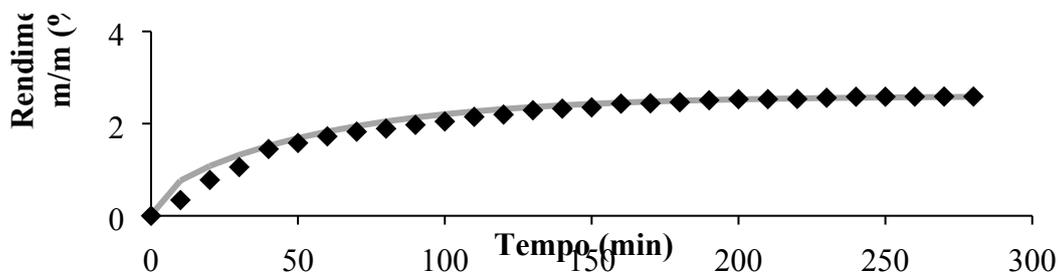
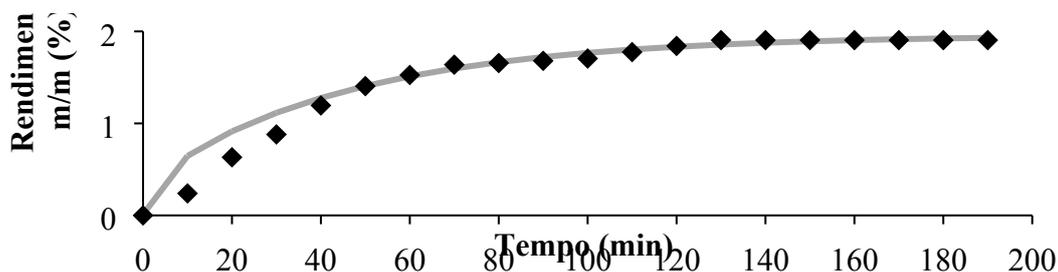


Figura 4 – Curva da extração supercrítica: amostra não submetida ao pré-tratamento.



O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) entre os dados experimentais e o modelo matemático para a extração utilizando o pré-tratamento de 60s (Figura 2) foi de 0,9836; com o pré-tratamento de 20s (Figura 3), foi de 0,9859; sem pré-tratamento (Figura 4), foi de 0,9725. O valor do coeficiente de difusão ( $D$ ) encontrado para a extração que utilizou 60s de pré-tratamento foi de  $1,15 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ; para a extração que utilizou 20s de pré-tratamento, o valor encontrado para  $D$  foi de  $1,50 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ; para a extração sem pré-tratamento,  $1,90 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ .

A análise cromatográfica foi capaz de identificar uma grande variabilidade de compostos presentes no óleo essencial. A Tabela 1 apresenta todos os compostos identificados a partir do cromatograma gerado na análise. Foi possível verificar que o E-Anetol é o principal composto presente no óleo, representando 66,15% da massa do óleo.

Tabela 1 - Análise Cromatográfica CG/EM do óleo essencial de *Pimpinella anisum*.

Composto <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup>	%Área <sup>c</sup>
Linalol	1098	0,22%
Metil chavicol	1195	1,47%
p-anisaldeído	1248	9,65%
(E)-anetol	1288	66,15%
Anisil metil cetona	1381	1,58%
$\alpha$ -himachaleno	1447	1,07%
$\gamma$ -himachaleno	1475	3,55%
Germacreno D	1478	0,40%
ar-curcumeno	1480	0,70%
(E)-Metil isoeugenol	1489	0,36%
$\alpha$ -zingibereno	1492	0,38%
$\beta$ -himachaleno	1497	0,20%
$\beta$ -bisaboleno	1506	0,65%
(E)-p-metóxi-cinamaldeído	1564	0,33%
(E)-pseudoisoeugenol-(2-metilbutirato)	1847	11,57%
<b>Total identificado</b>		<b>98,29%</b>

<sup>a</sup> = compostos identificados pela comparação de seus espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca Adams (2007); <sup>b</sup>IR = índice de retenção calculado em relação a uma série de alcanos; <sup>c</sup>% Área = área percentual de cada pico em relação à área total do cromatograma.

#### 4. CONCLUSÕES

O modelo matemático foi eficiente para ajustar os dados experimentais obtidos, o que o torna uma ferramenta preditiva adequada para futuras extrações. O valor do coeficiente de difusão encontrado pelo modelo também está compatível em termos de ordem de grandeza ao ser comparado com dados de literatura (Reverchon, 1997; Vargas et al, 2013). Os resultados de rendimento mostraram que o pré-tratamento afeta positivamente o rendimento de óleo da extração, com um aumento de 38% (em massa) de óleo extraído. Os rendimentos mássicos foram semelhantes para as duas extrações onde o pré-tratamento foi utilizado.

A análise cromatográfica mostrou que, assim como em Rodrigues et al (2003), o Anetol foi o principal constituinte do óleo essencial obtido, indicando que as condições de extração foram adequadas e que o pré-tratamento não afetou negativamente a qualidade do óleo obtido.

## 5. REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Allured, 2007.
- BANDONI, A. L. *Os Recursos vegetais aromáticos no Brasil: seu aproveitamento industrial para a produção de aromas e sabores*. Vitória: EDUFES, 2008.
- BESHARATI-SEIDANI, A.; JABBARI, A.; YAMINI, Y. Headspace solvent microextraction: a very rapid method for identification of volatile components of Iranian *Pimpinella anisum* seed. *Anal. Chim. Acta.*, v. 530, p. 155-161, 2005.
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford Science Publications, 1975.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 2001.
- LI, H., Ultrasound and Microwave Assisted Extraction of Soybean Oil, *Master's Thesis, University of Tennessee*, 2002.
- MOYLER, D. A., Extraction of Essential Oils with Carbon Dioxide, *Flavour Fragr. J.*, v. 8, p. 235-247, 1993.
- ÖZEL, A. Anise (*Pimpinella anisum*): Changes in yields and component composition on harvesting at different stages of plant maturity, *Expl Agric.*, v. 45, p. 117-126, 2008.
- PEREIRA, C. G., MEIRELES, M. A. A., Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction, *Flavour Fragr. J.*, v. 22, p. 407-413, 2007.
- REVERCHON, E., Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, *J. Supercrit. Fluids.*, v. 10, p. 1-37, 1997.
- RODRIGUES, V., ROSA, P., MARQUES, M., PETENATE, A., MEIRELES, A. Supercritical extraction of essential oil from aniseed (*Pimpinella anisum* L.) using CO<sub>2</sub>: Solubility, kinetics, and composition data, *J. Agric. Food Chem.*, v. 51, p. 1518-1523, 2003.
- SAYYAR, S., ABIDIN, Z. Z., YUNUS, R., MUHAMMAD, A., Solid Liquid Extraction of Jatropha Seeds by Microwave Pretreatment and Ultrasound Assisted Methods, *J. Appl. Sci.*, v. 11, p. 2444-2447, 2011.
- VARGAS, R. M. F., BARROSO, M. S. T., NETO, R. G., SCOPEL, R., FALCÃO, M. A., SILVA, C. G., CASSEL, E., Natural products obtained by subcritical and supercritical fluid extraction from *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C. using CO<sub>2</sub>. *Ind Crop Prod*, v. 50, p. 430-435, 2013.