

EXTRAÇÃO POR UM PROCESSO MAIS SUSTENTÁVEL DE ÓLEOS ESSENCIAIS E SUA CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM VOLTADA PARA AULAS PRÁTICAS DE GRADUAÇÃO

Jonathan M. T. da Silva¹, Thamires I. da Silva¹, Letícia C. L. de Abreu¹, Queli A. R. Almeida¹,
Thiago M. Aversa¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, campus Duque de Caxias, Av. República do Paraguai, 120, Vila Sarapuí, Duque de Caxias, RJ, CEP 25050-100
thiago.aversa@ifrrj.edu.br

Palavras-Chave: Produtos naturais, cromatografia, química verde.

Introdução

Os óleos essenciais são compostos voláteis presentes em diversas partes de plantas, como caules, sementes, flores, folhas e frutos, classificados como metabólitos secundários. Esse tipo de metabólito não está diretamente envolvido com processos de crescimento e desenvolvimento, mas sim, com o modo de interação da planta com outros seres vivos. Podem ser divididos em terpenos, compostos fenólicos e compostos nitrogenados e apresentam diversas funções orgânicas, tais como álcoois, cetonas e éteres. Por se tratar de uma mistura complexa de compostos orgânicos voláteis, os óleos essenciais encontram amplo campo de aplicações por desempenharem ações sedativa, antifúngica, anestésica, antimicrobiana e repelente, e promoverem ainda sensações de bem-estar e relaxamento quando empregadas em seções de aromaterapia (Borges, Amorim, 2020; Liang *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023; Vora *et al.*, 2024).

Em razão de sua importância biológica e industrial, os óleos essenciais e a Química de Produtos Naturais podem ser empregados como tema transversal em disciplinas de Química Orgânica Experimental, onde é possível extrair os óleos de materiais presentes no cotidiano dos estudantes, como cravo, casca de limão e laranja. Em geral, a literatura clássica sugere como técnicas para realização das extrações, a extração contínua, com auxílio de extrator Soxhlet, ou extração por arraste a vapor (Pavia *et al.*, 2009; Andrade *et al.*, 2018; Stojanović *et al.*, 2018). No entanto, ambas as técnicas requerem longos tempos para obtenção de uma quantidade satisfatória dos óleos. Neste sentido, ajustar as técnicas e solventes de extração baseando-se em princípios da Química Verde, torna-se uma necessidade nessas unidades curriculares.

A inserção dos conceitos de Química Verde (QV) nos cursos de Graduação, embora tenha se expandido, ainda é uma realidade que não está presente na maioria dos cursos e/ou unidades curriculares ofertadas e pode ser atribuída à falta de capacitação dos docentes para adequar os conteúdos (Almeida *et al.*, 2019; Andrade, Zuin, 2021). Como é de amplo conhecimento, a Química Verde baseia-se em 12 princípios, dentre eles a utilização de solventes e auxiliares mais seguros e eficiência energética, abordados neste trabalho. Entretanto, sem avaliação do grau de verdura, os objetivos teóricos da QV podem divergir da realidade prática, onde variáveis inerentes às transformações da matéria influenciam o resultado. Portanto, métricas foram criadas para representar – globalmente – aspectos multivariados de qualquer análise de verdura (Machado, 2015).

A Estrela Verde – EV é uma das métricas adotadas, por ser de fácil leitura visual e simples compreensão global do processo avaliado. Ela pode ser utilizada para experimentos com ou sem síntese envolvida e é constituída por uma estrela com o número de pontas necessárias, de acordo com o número de princípios da Química Verde analisados nesse determinado experimento (6 ou 10 princípios), que são pontuados e a razão global das pontuações atribuídas gera o Índice de Preenchimento da Estrela – IPE, que por sua vez é a informação principal dessa métrica. A EV de 10 pontas é a mais comum, onde P4 e P11 são evitados por não haver síntese de novos produtos. A de 6 pontas é concebida para processos de purificação, separação de compostos e extrações. O conhecimento da verdura global dos experimentos apresentados poderá auxiliar na conscientização dos profissionais quanto ao impacto que as atividades químicas têm no ambiente na saúde humana (Ribeiro, Costa, Machado; 2010).

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência do uso de forno de micro-ondas doméstico como fonte de energia para promover a extração de óleos essenciais de cravo da índia, anis estrelado, canela, alecrim, capim cidreira, casca de laranja e hortelã, com auxílio de solventes não poluentes e de origem renovável (água e etanol). As etapas consistiram na obtenção do extrato bruto, extrato com hexano e octan-1-ol, caracterização dos extratos via cromatografia em camada fina (TLC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), e construção de estrelas verde para verificação da “verdura” dos experimentos.

Material e Métodos

Para a extração dos óleos essenciais, certa massa do material a ser extraído foi adicionada em um béquer contendo solução aquosa de etanol 50% em volume cuja proporção de material (g) e solução alcoólica (mL) foi de 1:10 (Crouse *et al.*, 2019). Em seguida, o béquer, coberto com um vidro de relógio, foi levado ao forno de micro-ondas doméstico por 15 minutos a uma potência de 100 W (ajustada de acordo com a potência nominal do forno 1000W, descrita pelo fabricante). Ao final do tempo, o líquido sobrenadante foi vertido para um funil de separação onde foram realizadas três extrações com solventes orgânicos selecionados (hexano ou octan-1-ol). A proporção de volume do extrato hidroalcoólico para volume de solvente, por extração, foi de 1:3. Após as extrações, as fases orgânicas foram secas com sulfato de sódio anidro.

Para caracterizar os extratos foram utilizadas as técnicas de cromatografia em camada delgada (TLC), empregando-se uma mistura de hexano e diclorometano (1:2), e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). As condições de análise foram temperatura do forno de 60°C (3 min) a 280°C (2 min) a uma taxa de 15°C/min, volume de injeção 1µL em modo split 1:10 e temperaturas de injetor e detector de 250°C e 280°C, respectivamente. A análise foi conduzida sob fluxo constante de hélio a 1,5 mL/min.

Para a construção da EV, utilizou-se a plataforma *online* disponível em www.educa.fc.up.pt, permitindo uma análise rápida e fácil partindo das informações que o pesquisador, professor ou estudante coloque nessa plataforma acerca do experimento que se deseja analisar (Machado, 2014). As pontuações obtidas para a construção da estrela se baseiam

nos 12 princípios da QV e na Fichas de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) como visto na Tabela 1 e como mencionado anteriormente, a EV utilizada foi a de 6 pontas usada em processos que não envolve síntese.

Tabela 1. Pontuações (p) para a construção da Estrela Verde

Princípio da QV	CrITÉRIOS	P
P1 – Prevenção	Todos os resíduos são inócuos (p=1, tabela 3)	3
	Resíduos que envolvam perigo moderado para a saúde e ambiente (p=2, tabela 3, pelo menos para uma substância, sem substâncias com p=3)	2
	Formação de pelo menos um resíduo que envolva perigo elevado para a saúde e ambiente (p=3, tabela 3)	1
P2- Economia atômica	Reações sem reagentes em excesso ($\leq 10\%$) e sem formação de coprodutos	3
	Reações sem reagentes em excesso ($\leq 10\%$) e com formação de coprodutos	2
	Reações com reagentes em excesso ($> 10\%$) e sem formação de coprodutos	2
	Reações com reagentes em excesso ($> 10\%$) e com formação de coprodutos	1
P3 – Sínteses menos perigosas	Todas as substâncias envolvidas são inócuas (p=1, tabela 3)	3
	As substâncias envolvidas apresentam perigo moderado para a saúde e ambiente (p=2, tabela 3, pelo menos para uma substância, sem substâncias com p=3)	2
	Pelo menos uma das substâncias envolvidas apresenta perigo elevado para a saúde e ambiente (p=3, tabela 3)	1
P5 – Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	Os solventes e as substâncias auxiliares não existem ou são inócuas (p1, tabela 3)	3
	Os solventes e as substâncias auxiliares usadas envolvem perigo moderado para a saúde e ambiente (p=2, tabela 3, pelo menos para uma substância, sem substâncias com p=3)	2
	Pelo menos um dos solventes ou uma das substâncias auxiliares usadas envolve perigo elevado para a saúde e ambiente (p=3, tabela 3)	1
P6 – Planificação para conseguir eficácia energética	Temperatura e pressão ambientais	3
	Pressão ambiental e temperatura entre 0°C e 100°C que implique arrefecimento ou aquecimento	2
	Pressão diferente da ambiental e/ou temperatura $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou menor do que 0 °C	1
P7 – Uso de matérias primas renováveis	Todos os reagentes/matérias-primas envolvidos são renováveis (p=1, tabela 4)	3
	Pelo menos um dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável, não se considera a água (p=1, tabela 2)	2
	Nenhum dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável, não se considera a água (p=3, tabela 4)	1
P8 – Redução de derivatizações	Sem derivatizações ou com uma etapa	3
	Usa-se apenas uma derivatização ou duas etapas	2
	Usam-se várias derivatizações ou mais do que duas etapas	1
P9 – Catalisadores	Não se usam catalisadores ou os catalisadores são inócuos (p1, tabela 3)	3
	Utilizam-se catalisadores que envolvem perigo moderado para a saúde e ambiente (p=2, tabela 3)	2
	Utilizam catalisadores que envolvem perigo elevado para a saúde e ambiente (p=3, tabela 3)	1
P10 – Planificação para a degradação	Todas as substâncias envolvidas são degradáveis com os produtos de degradação inócuos (p=1, tabela 4)	3
	Todas as substâncias envolvidas que não são degradáveis podem ser tratados para obter a sua degradação com os produtos de degradação inócuos (p=2, tabela 4)	2
	Pelo menos uma das substâncias envolvidas não é degradável nem pode ser tratado para obter a sua degradação com produtos de degradação inócuos (p=3, tabela 4)	1
P12 – Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	As substâncias envolvidas apresentam perigo baixo de acidente químico (p=1, tabela 3, considerando os perigos físicos e de saúde)	3
	As substâncias envolvidas apresentam perigo moderado de acidente químico (p=2, tabela 3, pelo menos para uma substância, sem substâncias com p=3, considerando os perigos físicos e de saúde)	2
	As substâncias envolvidas apresentam perigo elevado de acidente químico (p=3, tabela 3, considerando os perigos físicos e de saúde)	1

É importante ressaltar que alguns critérios descritos na Tabela 1 fazem referência a outras Tabelas (2, 3 e 4), as quais se encontram disponíveis no endereço eletrônico mencionado anteriormente.

Resultados e Discussão

A metodologia de extração descrita por Crouse (2019), empregou apenas cravo da índia como substrato e um reator micro-ondas. Como em nossa instituição não há disponibilidade deste equipamento, testou-se o forno de micro-ondas doméstico, a fim de verificar a eficiência de extração. Além do cravo da índia, também foram avaliados anis estrelado, canela, alecrim, capim cidreira, casca de laranja e hortelã, uma vez que estes são de fácil acesso e apresentam extensa literatura sobre a composição de seus óleos (Njoroge, Phi, Sawamura, 2009; Taherpour *et al.*, 2017; Andrade *et al.*, 2018; Stojanović *et al.*, 2018; Haro-González *et al.*, 2021). Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos compostos extraídos e que puderam ser revelados pela TLC. A análise de GC-MS revelou a presença de outros compostos em alguns dos materiais. No entanto, em razão da baixa concentração e da elevada volatilidade, estes não puderam ser observados na análise por TLC. Dessa forma, estes não foram listados da Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das análises de GC-MS e associações com TLC

T. Ret. (min)	Composto	Rf	T. Ret. (min)	Composto	Rf
(1) anis estrelado			(4) alecrim		
5,99	(R)-(+)-limoneno	0,73	6,02	Cineol	0,44
8,20	Estragol	1,00	7,57	(-)-cânfora	0,44
9,23	(E)-anetol	1,00	-	Ácido carnósico e/ou Ácido rosmarínico	0,00
12,75	Foeniculina	0,33	(5) capim cidreira		
(2) cravo da índia			8,66	Neral	0,71
9,97	Eugenol	0,79	8,98	Geranial	0,71
(3) canela			(6) casca de laranja		
9,01	Cinamaldeído	0,74	6,00	(R)-(+)-limoneno	0,73
10,72	Acetato de cinamila	0,83	(7) hortelã		
			8,72	(S)-(+)-carvona	0,66

Os ácidos carnósico e rosmarínico embora apresentem estrutura mais complexa e estão presentes na composição do óleo essencial do alecrim (Andrade *et al.*, 2018; Tawfeeq *et al.*, 2018). No entanto, nas condições de análise, não foram encontrados picos sugestivos dessas estruturas. Contudo, a presença de uma quantidade significativa de grupamentos hidroxila em suas estruturas sugerem que, nas condições de análise por TLC, esses compostos fiquem retidos na origem ($R_f = 0$), não sendo possível diferenciá-los ou mesmo obter uma análise quantitativa desses compostos.

Como uma das propostas do trabalho é abordar os princípios da Química Verde de maneira experimental, além da substituição da fonte energética convencional por radiação micro-ondas, também se substituiu o solvente de extração empregado inicialmente, hexano, por octan-1-ol, de menor toxidez, baseado em suas Fichas de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ). Os resultados do processo inicial da extração com etanol e água, assim como a troca do solvente de extração, foram analisados pela EV, que podem ser observadas nas figuras 1 e 2.

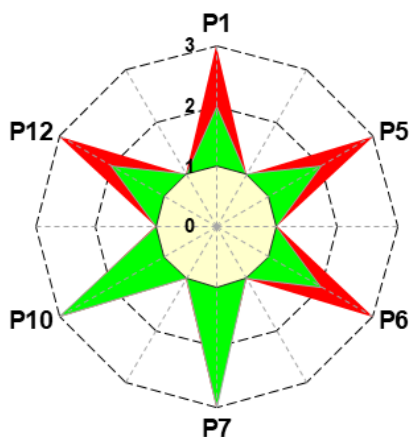


Figura 1. Estrela verde para os processos empregando etanol e água em micro-ondas

No início do processo, com o uso de etanol misturado à água. A EV com etanol nos mostra que os princípios da prevenção (P1), uso de solventes (P5) e química segura para prevenção de acidentes (P12) são parcialmente preenchidos devido ao risco do etanol. Embora não seja totalmente preenchido, o etanol tem a vantagem de ser um solvente renovável, barato e recomendado na listagem de solventes verdes para práticas mais sustentáveis (Alder *et al.*, 2016), com isso o princípio P7, que trata da degradabilidade e o princípio P10 que trata da renovabilidade são preenchidos totalmente. Por fim, como a primeira parte do processo se dá em micro-ondas, com aquecimento próximo a 100° C, o princípio que trata da eficiência energética também é parcialmente preenchido. O índice de preenchimento da estrela é de 66 % de verdura.

Na segunda etapa do processo, a extração se conclui com o uso de um solvente mais apolar e foi então usado o hexano ou octan-1-ol. As EV foram produzidas com esses dois solventes (Figura 2) a fim de se avaliar qual seria a melhor escolha em relação ao nível de verdura do experimento.

Devido a toxicidade do hexano, o índice de preenchimento de verdura da estrela é de apenas 25%, onde a maioria dos princípios são nível mínimo de verdura por ser tóxico e perigoso para saúde, meio ambiente e riscos físicos associados. Além disso, esse solvente é classificado como não recomendado no guia de solventes sustentáveis. Já a EV com o uso do octan-1-ol, observamos um ganho de verdura do experimento para 50%, visto que o solvente apresenta um perigo menor que o hexano e ainda é classificado como um solvente altamente recomendado assim como etanol usado anteriormente (Alder *et al.*, 2016).

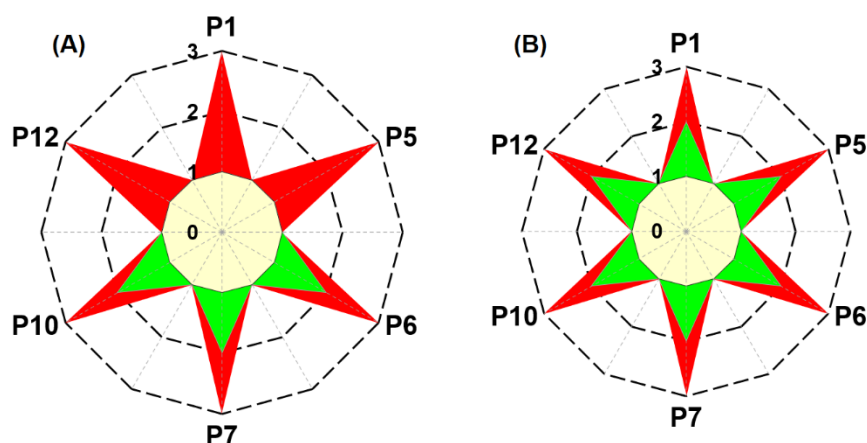


Figura 2. Estrela verde para os processos empregando hexano (A) e octan-1-ol (B).

Embora o experimento apresente maior “verdura” com a substituição do solvente de extração, verificou-se se haveria manutenção do perfil cromatográfico, isto é, se o octan-1-ol seria capaz de extrair, de maneira eficiente, os mesmos componentes tais qual o hexano. Na Figura 3 são apresentados os dois perfis cromatográficos de extração para a canela empregando os dois solventes utilizados.

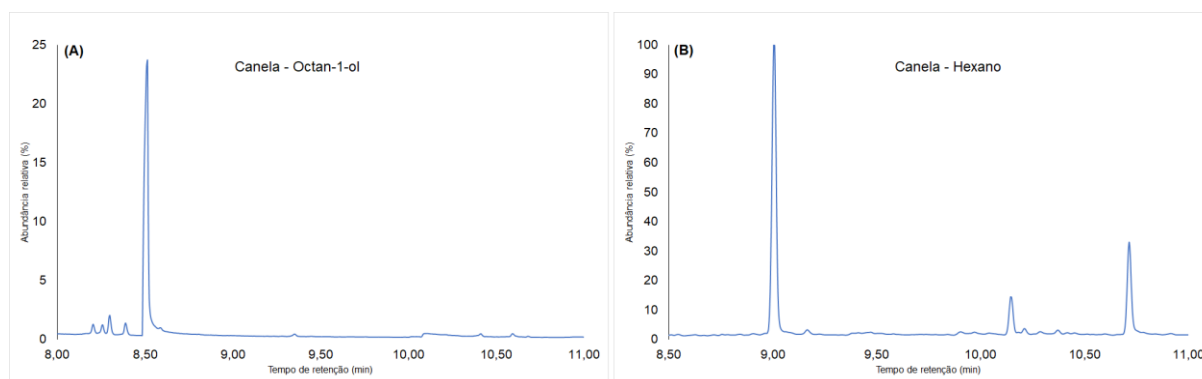


Figura 3. Perfis cromatográficos da extração da canela com octan-1-ol (A) e hexano (B).

Analisando a Figura 3 pode-se perceber que houve uma pequena variação no tempo de retenção do pico referente ao cinamaldeído. Para a extração do hexano, o tempo de retenção ficou em 9 minutos, e com o uso do octan-1-ol, esse tempo passou para 8,5 minutos. Outra mudança no perfil ocorreu em relação aos demais componentes, o α -copaeno (10,15 min) e o acetato de cinamila (10,72 min), que não foram observados no cromatograma (A). Contudo, apesar dessa diferença no cromatograma, o principal constituinte do óleo de canela, o aldeído cinâmico, está presente em ambos os extratos.

É importante destacar que o emprego do octan-1-ol enquanto solvente de extração, embora menos volátil que o hexano e ainda que não seja capaz de extrair compostos de menor polaridade e em concentrações muito baixas, apresenta-se como uma alternativa menos nociva ao ambiente quando aplicado em aulas práticas de Química Orgânica.



Conclusões

Em comparação com a técnica de extração convencional, como aquelas executadas com auxílio de extrator Soxhlet, por arraste a vapor ou via refluxo, a extração por micro-ondas oferece um tempo de experimento significativamente menor além de um menor gasto de energia. Considerando-se uma aula experimental de 3 horas, o tempo de extração pelos processos convencionais citados, oferecem um menor rendimento e/ou um longo tempo de extração, o que implica em maior gasto energético com placas ou mantas de aquecimento. Com a utilização do micro-ondas e a redução do tempo de extração é possível abordar outros conceitos na mesma aula, como Química Verde, princípios das cromatografias e polaridade, e Química de Produtos Naturais.

É de extrema importância levar reflexões sobre a inserção da Química Verde nos ideais da Educação em Química para o desenvolvimento sustentável para entender como essa abordagem seria recebida e transformada em discursos mais conscientes. Alguns estudantes a partir dessa proposta terá seu primeiro contato com a QV e fomentar debates sobre o esverdeamento das atividades experimentais é fundamental para construção de uma visão mais sustentável, promovendo um amplo debate e com muitas possibilidades para que a QV deixe o campo da teoria e se torne uma realidade prática na Educação Básica e superior.

Referências

- Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; Sneddon, H. F. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, 18, 3879-3890, 2016.
- Almeida, Q. A. R.; Silva, B. B.; Silva, G. A. L.; Gomes, S. S.; Gomes, T. N. C. Química Verde nos cursos de Licenciatura em Química do Brasil: Mapeamento e importância na prática docente. **Revista de Educação em Ciências e Matemáticas**, 15(34), 178-187, 2019.
- Andrade, J. M.; Faustino, C.; Garcia, C.; Ladeiras, D.; Reis, C. P.; Rijo, P. Rosmarinus officinalis L.: an update review of its phytochemistry and biological activity. **Future Science OA**, 4(4), 1-18, 2018.
- Andrade, R. S.; Zuin, V. G. A Experimentação na Educação em Química Verde: uma Análise de Propostas Didáticas Desenvolvidas por Licenciandos em Química de uma IES Federal Paulista. **Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências**, e25960, 1-22, 2021.
- Borges, L. P.; Amorim, V. A. Metabólitos secundários de plantas. **Revista Agrotecnologia**, 11(1), 54-67, 2020.
- Crouse, B. J.; Vernon, E. L.; Hubbard, B. A.; Kim, S.; Box, M. C.; Gallardo-Williams, M. T. Microwave extraction of eugenol from cloves: A greener undergraduate experimente for the Organic Chemistry lab. **World Journal of Chemical Education**, 7(1), 21-25, 2019.
- Haro-González, J. N.; Castillo-Herrera, G. A.; Martínez-Velázquez, M.; Espinosa-Andrews, H. Clove essential oil (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): Extraction, chemical composition, food applications, and essential bioactivity for human health. **Molecules**, 26(21), 1-25, 2021.
- Liang, J.; Zhang, Y.; Chi, P.; Liu, H.; Jing, Z.; Cao, H.; Du, Y.; Zhao, Y.; Qin, X.; Zhang, W.; Kong, D. Essential oils: Chemical constituents, protential neuropharmacological effects and aromatherapy – A review. **Pharmacological Research – Modern Chinese Medicine**, 6, 1-13, 2023.
- MACHADO, Adélio A. S. C. Holistic Green Chemistry metrics for use in teaching laboratories. In: ZUIN, Vânia; MAMMINO, Liliana. **Worldwide trends in green chemistry education**. 1. ed. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2015. p. 111-136.
- MACHADO, Adélio. **Introdução às métricas da Química Verde: Uma visão sistêmica**. 1. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2014. 254 p.



Njoroge, S. M.; Phi, N. T. L.; Sawamura, M. Chemical composition of peel essential oils of Sweet Orange (*Citrus sinensis*) from Uganda e Rwanda. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, 12(1), 26-33, 2009.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; ENGEL, Randall G. Experimentos orientados para projetos. In: PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; ENGEL, Randall G. **Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. cap. 5, p. 441-473.

Ribeiro, M. G. T. C.; Costa, D. A.; Machado, A. A. S. C. Uma métrica gráfica para avaliação holística da verdura de reações laboratoriais – “Estrela Verde”. **Química Nova**, 33(3), 759-764, 2010.

Stojanović, T.; Bursić, V.; Vuković, G.; Šućur, J.; Popović, A.; Zmijanac, M.; Kuzmanović, B.; Petrović, A. The chromatographic analysis of the star anise essential oil as the potential biopesticide. **Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management**, 1(1), 65-70, 2018.

Taherpour, A. A.; Khaef, S.; Yari, A.; Nikeafshar, S.; Fathi, M.; Ghambari, S. Chemical composition analysis of the essential oil of *Mentha piperita* L. from Kermanshah, Iran by hydrodistillation and HS/SPME methods. **Journal of Analytical Science and Technology**, 8, 1-6, 2017.

Tawfeeq, A. A.; Mahdi, M. F.; Abaas, I. S.; Alwan, A. H. Isolation, quantification, and identification of rosmarinic acid, gas chromatography-mass spectrometry analysis of essential oil, cytotoxic effect, and antimicrobial investigation of *Rosmarinus officinalis* leaves. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, 11(6), 126-132, 2018.

Vora, L. K.; Gholap, A. D.; Hatvate, N. T.; Naren, P.; Khan, S.; Chavda, V. P.; Balar, P. C.; Gandhi, J.; Khatri, D. K. Essential oils for clinical aromatherapy: A comprehensive review. **Journal of Ethnopharmacology**, 330, 1-21, 2024.

Zhao, J.; Quinto, M.; Zakia, F.; Li, D. Microextraction of essential oils: A review. **Journal of Chromatography A**, 1708 (464357), 2023.