

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FRANCYNE FERRARI
PRISCILA MORGANA COGO**

**PLANEJAMENTO FATORIAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO
DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS E GALHOS RESIDUAL DO
Eucalyptus viminalis POR HIDRODESTILAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2013

**FRANCYNE FERRARI
PRISCILA MORGANA COGO**

**PLANEJAMENTO FATORIAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO
ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS E GALHOS RESIDUAL DO
Eucalyptus viminalis POR HIDRODESTILAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Licenciatura e Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Sirlei Dias Teixeira

PATO BRANCO
2013

TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

O trabalho de diplomação intitulado **Planejamento Fatorial Do Processo De Obtenção Do Óleo Essencial De Folhas E Galhos Residual Do *Eucalyptus Viminalis* Por Hidrodestilação** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 054B2 de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Profa. Dra. Sirlei Dias Teixeira
Orientadora

Profa. Dra. Marlene Capelin Ignoato.

Prof. Dr. Davi Costa Silva

Pato Branco, 19/ 04/ 2013.

Dedicamos este trabalho as nossas famílias que sempre estiveram presentes, especialmente aos nossos pais que nunca mediram esforços para que este sonho se realizasse. Aos nossos queridos irmãos, que sempre nos apoiaram. Amamos muito todos vocês, e agradecemos por tudo do fundo do nosso coração.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, por ter nos iluminado todo esse tempo. As nossas famílias, por todo o apoio e incentivo nessa caminhada. Agradeço a professora Sirlei Dias Teixeira, por nos ensinar e entender nos momentos em que foram precisos. A Central de Análises. Enfim, agradecemos a todos que de alguma forma nos apoiaram, incentivaram, aguentaram e ensinaram. Muito Obrigada!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.” CHAPLIN, Charles.

RESUMO

FERRARI, Francyne; COGO, Priscila M.; TEIXEIRA, Sirlei D. Planejamento Fatorial do Processo de Obtenção do Óleo Essencial de Folhas e Galhos Residual do *Eucalyptus Viminalis* por Hidrodestilação. 2013. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) – Química Bacharel e Licenciatura, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

O gênero *Eucalyptus* envolve diferentes tipos de espécies, onde se adaptam a diferentes climas e solos. Possui diversas utilizações como, madeira, ornamentação, óleo essencial entre outros. Os óleos essenciais são obtidos na maioria das vezes do caule, folhas, flores e frutos das plantas, sua composição pode variar com vários fatores que vão desde o plantio até a colheita, sendo encontrados na maioria das vezes terpenos e terpenóides. O composto majoritário do *Eucalyptus* é o 1,8-cineol ou eucaliptol. Uma das formas de extração do óleo essencial é por hidrodestilação, mas podendo ser por outros métodos. Otimizar o processo de obtenção de óleo essencial, utilizando um planejamento fatorial, auxilia na redução de gastos e têm-se uma metodologia mais eficiente, além disso o rendimento de óleo essencial é melhor. Neste trabalho foram utilizadas folhas e galhos, residual de *Eucalyptus viminalis*, para a extração do óleo essencial utilizando a técnica de hidrodestilação em aparelho de Clevenger, através de um planejamento fatorial da ordem de 24, utilizando as variáveis que podem interferir na produtividade e eficiência do óleo essencial de *E. viminalis* em função do percentual de eucaliptol. As 19 amostras de óleo essencial foram injetadas e analisadas em CG/EM. Para os resultados obtidos foi realizado um tratamento estatístico utilizando o programa Statgraphics. O objetivo foi analisar quais as melhores condições de extração do óleo essencial de *E. viminalis*, em função das duas respostas, produtividade e eficiência. Através do tratamento estatístico foi observado que a biomassa e o tempo de secagem interferem em produtividade e eficiência, respectivamente. O tempo de extração maior é melhor para produtividade e quando menor é melhor para a eficiência.

Palavras-chave: Planejamento Fatorial, Hidrodestilação, *Eucalyptus viminalis*, Resíduos.

ABSTRACTS

FERRARI, Francyne; COGO, Priscila M.; TEIXEIRA, Sirlei D. Factorial Design Process of Obtaining Essential Oil Leaves and Branches Residual *Eucalyptus viminalis* by hydrodistillation. 2013. 38 p. Work of Course Completion (Bachelor of Industrial Chemistry) - Chemistry and Bachelor Degree, Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, 2013.

Genus *Eucalyptus* involves different types of species, which are adapted to different climates and soils. It has several uses such as wood, ornaments, essential oil among others. Essential oils are obtained mostly from the stem, leaves, flowers and fruits of plants, their composition can vary with many factors ranging from planting to harvest, and are found mostly terpenes and terpenoids. The major compound of *Eucalyptus* is 1.8-cineol or eucalyptol. One way to extract the essential oil is by steam distillation, but may be by other methods. Optimize the process of essential oil production, using a factorial design, helps to reduce spending and have become a more efficient methodology also yield essential oil is best. In this study, we used leaves and twigs, residual *Eucalyptus viminalis*, for essential oil extraction technique using hydrodistillation in Clevenger apparatus, using a factorial design of the order of 24, using the variables that can affect the productivity and efficiency of *E. viminalis* essential oil on the percentage of eucalyptol. The 19 samples of oil were injected and analyzed in GC / MS. For the results was performed using a statistical program Statgraphics. The aim was to analyze what are the best conditions for the extraction of essential oil of *E. viminalis*, depending on the two responses, productivity and efficiency. Through statistical analysis it was observed that the biomass and the drying time interfere in productivity and efficiency, respectively. The extraction time is better for higher productivity and lower when it is best for efficiency.

Keywords: Factorial Design, hydrodistillation, *Eucalyptus viminalis*, Waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Árvore, flor, fruto e folha do <i>Eucalyptus viminalis</i>	14
Figura 2 – Estruturas de terpenos e terpenóides	15
Figura 3 – Principais vias do metabolismo secundário e suas interligações.	16
Figura 4 – Estrutura 1,8-cineol ou eucaliptol	19
Figura 5 – Sistema de obtenção de óleo essencial por hidrodestilação, utilizando 4 aparelhos de Clevenger.	22
Figura 6 – Cromatograma de uma amostra do óleo essencial de <i>Eucalyptus viminalis</i> : pico de maior intensidade.....	25
Figura 7 – Espectro de massas de uma amostra do óleo essencial de <i>E. viminalis</i> com características do pineno.....	25
Figura 8 – Espetro de massas do composto α -pineno	26
Figura 9 – Cromatograma de uma amostra do óleo essencial de <i>Eucalyptus viminalis</i>	26
Figura 10 – A: Espectro de massas de uma substância volátil presente na amostra do óleo essencial de <i>E. viminalis</i> com características do eucaliptol.....	27
Figura 11 – B: Espectro de massas de uma substância volátil presente na amostra do óleo essencial de <i>E. viminalis</i> com características do eucaliptol.....	27
Figura 12 – Espectro de massas do composto 1,8-cineol (eucaliptol)	28
Figura 13 – Gráfico de contorno para produtividade: relação biomassa e tempo de extração	30
Figura 14 – Gráfico de contorno para eficiência: relação tempo de secagem e tempo de extração.....	30
Figura 15 – Gráfico de Pareto para Produtividade	31
Figura 16 – Gráfico de Pareto para Eficiência.....	31
Figura 17 – Gráfico de contorno para produtividade: relação biomassa e tempo de secagem.....	32
Figura 18 – Gráfico de contorno para eficiência: relação biomassa e tempo de secagem.....	32
Figura 19 – Gráfico de contorno para produtividade: relação superfície de contato e tempo de secagem.....	33
Figura 20 – Gráfico de contorno para eficiência: relação superfície de contato e tempo de secagem.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Matérias primas para extração de óleo essencial	15
Tabela 2: Variáveis e condições utilizadas no planejamento fatorial.....	21
Tabela 3: Resultados dos volumes obtidos (em mL) de óleo essencial <i>E. viminalis</i> por hidrodestilação a partir do planejamento fatorial realizado.	28
Tabela 4: Resultados da produtividade e eficiência em função do volume de eucaliptol em cada amostra de óleo essencial.	28
Tabela 5: Resumo dos resultados obtidos por meio dos gráficos de contorno	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 <i>EUCALYPTUS</i>	14
3.2 ÓLEO ESSENCIAL	14
3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO	17
3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (CG/EM)	18
3.5 APLICAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>EUCALYPTUS</i>	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

O gênero *Eucalyptus* envolve um vasto tipo de espécies, que podem ser utilizados em jardins, ou para fins comerciais. As espécies do gênero *Eucalyptus* desenvolvem-se em condições ecológicas diferenciadas. No Brasil, por exemplo, as plantações vão do Rio Grande do Sul até o Amazonas. O valor comercial vem aumentando, pois o eucalipto é muito utilizado na indústria, no setor madeireiro e na utilização das folhas para extração de óleo essencial (PEREIRA, 1987 apud CANZI, 2009).

A utilização de óleos essenciais na produção de aromas alimentícios, inseticidas, fungicidas, fármacos e produtos de higiene é um ramo da indústria que tomou destaque no mercado nacional. As substâncias orgânicas contidas no óleo essencial, puras e extremamente potentes são utilizadas como compostos bioquímicos de ação terapêutica (VIVAN et al, 2011).

O estudo da otimização do processo de obtenção de óleos essenciais é importante, pois quando se possui uma metodologia mais eficiente, melhora-se o rendimento, além de diminuir o desperdício da biomassa utilizada na extração. É importante ressaltar que esta biomassa são as folhas de *Eucalyptus* que na maioria das vezes não são utilizadas para nenhum fim produtivo. Em grande parte das plantações de eucaliptos, o interesse maior é no tronco da árvore, assim as folhas acabam sendo desperdiçadas, daí, a possibilidade de aproveitamento da planta por completo (STAPE, 1997 apud VIVAN et al, 2011).

O objetivo deste trabalho foi a otimização do processo de obtenção de óleo essencial obtido de eucaliptos, em específico a espécie *Eucalyptus viminalis*. Na otimização foram avaliadas quais as variáveis que podem interferir na produtividade e eficiência da fração de eucaliptol, composto majoritário do óleo essencial de *E. viminalis*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter óleo essencial a partir de folhas e galhos de *E. viminalis*, por meio de hidrodestilação com base em planejamento fatorial prévio e analisar a produtividade e eficiência em relação ao eucaliptol presente na composição do óleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar um planejamento fatorial a fim de otimizar o processo de obtenção do óleo essencial;
- Obter óleo essencial por hidrodestilação, utilizando aparelho de Clevenger;
- Analisar as amostras no CG/EM;
- Calcular e avaliar a produtividade e eficiência em função da quantidade de eucaliptol presente em cada amostra;
- Realizar tratamento estatístico dos dados e comparar com a literatura.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 *EUCALYPTUS*

As espécies de *Eucalyptus* são variadas, cerca de 650 no mundo todo que pertencem a família Myrtaceae, desenvolvendo-se em diferentes climas, além das regiões de origem. O cultivo do eucalipto é diversificado, com fins industriais no ramo do papel e celulose, lenha, carvão, aglomerado, serraria, ornamentação e óleos na indústria farmacêutica. É a árvore mais plantada no mundo, com mais de 17,8 milhões de hectares (SANTOS et al, 2001; SCHUMACHER, et al, 2005 apud SOUZA, 2008). O *Eucalyptus viminalis* é uma planta natural da Austrália, mais especificamente dos estados da Tasmânia, Victória e Nova Gales do Sul. É encontrada em regiões de altitude e baixas temperaturas, sendo assim, adapta-se bem em algumas regiões do Brasil (POGGIANI, et al., 1997). Na figura 1 é possível observar as diferentes partes da planta que podem ser utilizadas para extração de óleo essencial.



Figura 1 – Árvore, flor, fruto e folha do *Eucalyptus viminalis*
Fonte: Yarra Ranges, 2013

3.2 ÓLEO ESSENCIAL

Os óleos essenciais são obtidos de diferentes partes de uma planta, mas na maioria das vezes, a partir dos caules, folhas e raízes. Segundo Hili (2007), os “Óleos essenciais são resultantes do metabolismo secundário das plantas,

normalmente formados em células ou grupos de células especializadas, geralmente encontradas nos caules e folhas. Sua composição química varia significativamente com diversos fatores, desde o cultivo da planta até o método de extração” (COSTA, et al, 2009). Na tabela 1, é possível observar algumas matérias primas utilizadas na extração de óleo essencial.

Tabela 1 – Matérias primas para extração de óleo essencial

Partes vegetais	Espécies
Pétalas florais	Flor de laranjeira, rosas, jasmim
Cascas de frutas	Bergamota, laranja, lima, limão, tangerina
Rizomas	Gengibre
Raízes	Vetiver
Folhas, galhos e pequenos frutos	Alecrim, eucalipto, <i>petigrain</i>
Casca de árvore, lenho	Canela, sândalo
Resina da casca, goma	Mirra, olíbano
Sementes	Genoura, cominho

Fonte: Embrapa, 2011.

Devido aos complexos componentes voláteis existentes no seu óleo essencial a planta possui uma característica de resistência a pragas e doenças (GOUBRAN; HOLMES 1993; RANASINGHE et al., 2002 apud SOUZA 2008).

Na composição dos óleos essenciais são encontrados uma grande variedade de compostos orgânicos, “os principais constituintes dos óleos essenciais são os terpenos e terpenóides” (SOLOMONS, 1982). Na figura 2 podem ser observadas algumas estruturas de terpenos e terpenóides.

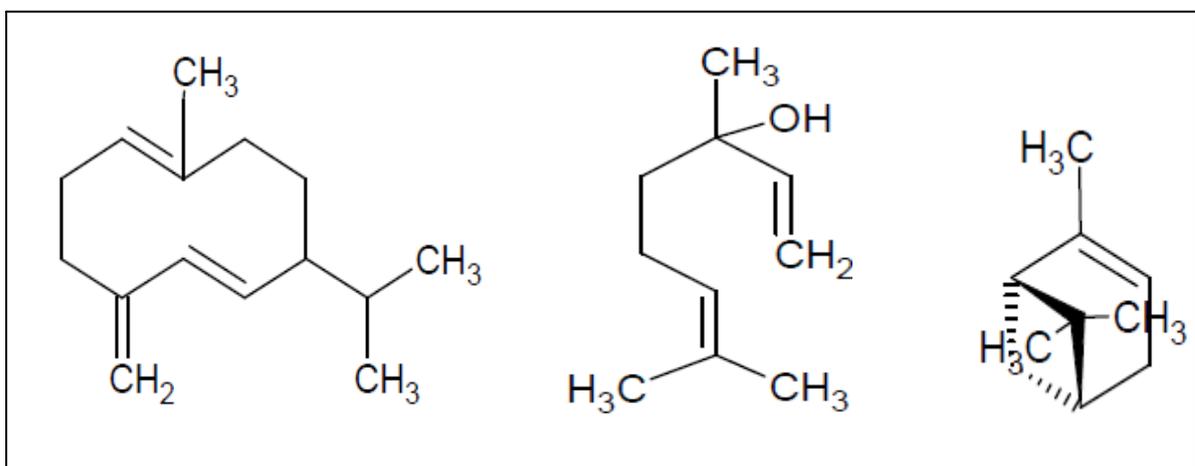


Figura 2 – Estruturas de terpenos e terpenóides

De acordo com Doran (1991), os óleos essenciais do eucalipto possuem:

Origem biossintética que relaciona-se com o seu metabolismo secundário. No caso dos eucaliptos, especificamente, as referências são as de que a ocorrência do óleo essencial estaria relacionada com a defesa da planta contra insetos, resistência ao frio quando no estágio de plântulas, ao efeito alelopático e à redução da perda de água, resultados estes que dependem ainda da realização de estudos mais comprobatórios (VITTI, BRITO, 2003).

Na figura 3 é possível observar um esquema das principais vias do metabolismo secundário de óleo essencial.

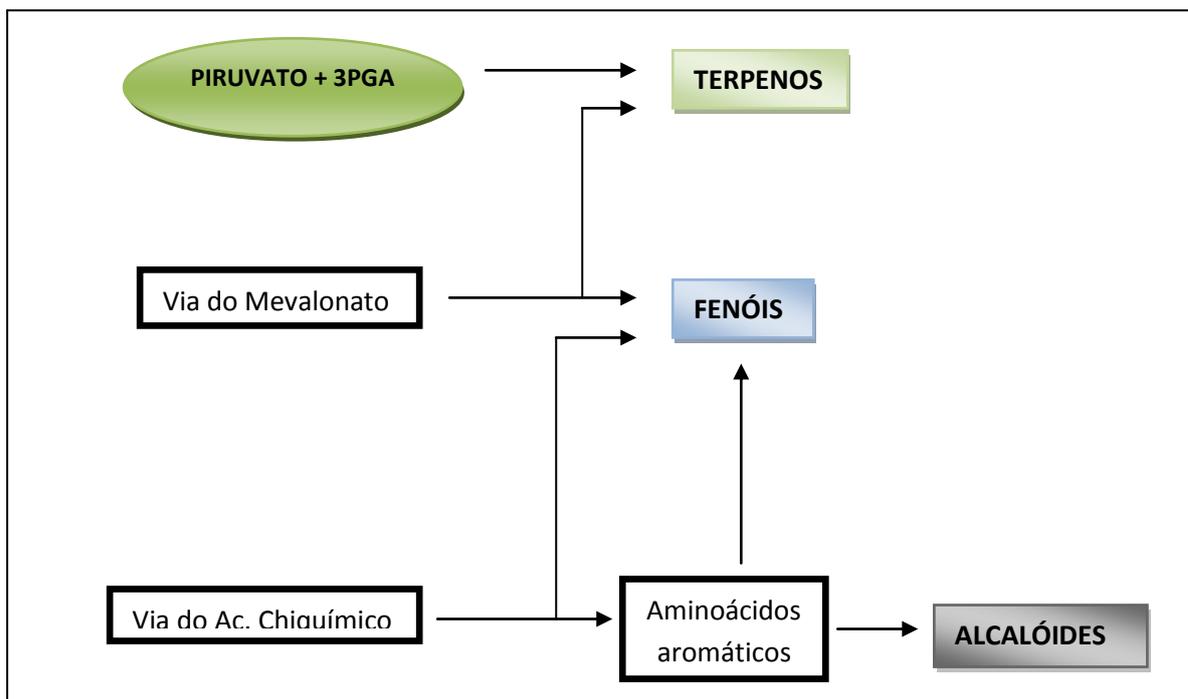


Figura 3 – Principais vias do metabolismo secundário e suas interligações.
Fonte: PERES, 2013.

Segundo Peres (2013) existem três grandes grupos de metabólitos secundários:

Terpenos, compostos fenólicos e alcalóides (Figura 3). Os terpenos são feitos a partir do ácido mevalônico (no citoplasma) ou do piruvato e 3-fosfoglicerato (no cloroplasto). Os compostos fenólicos são derivados do ácido chiquímico ou ácido mevalônico. Por fim, os alcalóides são derivados de aminoácidos aromáticos (triptofano, tirosina), os quais são derivados do ácido chiquímico, e também de aminoácidos alifáticos (ornitina, lisina).

Segundo Biassi (2009), uma das formas de extração do óleo essencial é por hidrodestilação utilizada a nível laboratorial. Segundo Paiva; Rodrigues; Borsato, (2011):

Na hidrodestilação do tipo Clevenger, o material é imerso em água sob aquecimento, até a fervura, resultando na formação de vapores que arrastam os compostos voláteis, até o condensador onde há fluxo de água gelada para refrigeração e após condensação separam-se da fase aquosa por decantação.

Os compostos presentes no óleo essencial encontram-se em uma mistura, apresentam-se em concentrações diferentes, normalmente um deles é majoritário, ou seja, os outros compostos encontram-se em menores teores, alguns em baixas quantidades, chamados de traços (SIMÕES; SPITZER, 2003 apud GARLET, 2007).

O rendimento do óleo essencial é de grande interesse da indústria, pois quanto mais óleo for obtido, conseqüentemente a produção pode ser maior. Sendo que “o rendimento e a composição do óleo essencial das plantas pode ser influenciada por fatores, como: parte da planta utilizada para extração do óleo, idade da planta, época de colheita e condições ambientais como temperatura, luz, água e nutrientes” (CHANDRA; KAPOOR, 1971; GUENTHER, 1948; LENKEY, 1961; MATHE et al. 1963; OSWIECIMSKA, 1968; SHRODER, 1863, TETENYI et al. 1954 apud SCHEFFER, 1991).

A produtividade também interessa a indústria, pois quanto mais produtivo for o processo, maior será a quantidade de um determinado composto de interesse, “a produtividade das plantas é determinada pela quantidade de folhas, capacidade fotossintética de cada folha e disponibilidade de nutrientes, sendo esses, fatores chaves que definem o ganho de biomassa” (DAVID; BOARO, 2009).

3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO

A otimização é uma forma de aprimorar o desempenho de um determinado sistema ou metodologia de análise. Segundo Beveridge; Schechter (1970) “otimização corresponde a tornar algo ‘tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível’”. Assim, otimização é um método que permite obter um bom resultado para uma determinada condição (EIRAS et al, 2000, p 1).

Ao realizar um planejamento de um experimento é necessário fazer a seleção dos fatores, ou seja, as variáveis que poderão interferir na resposta de interesse. Podendo ser qualitativos ou quantitativos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Depois de selecionados os fatores e respostas é necessário definir com muita clareza o objetivo que pretende-se alcançar com os experimentos, pois assim é possível escolher o planejamento mais apropriado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Para que os resultados sejam confiáveis é preciso desenvolver um planejamento onde são realizados alguns testes e mudanças nas variáveis de entrada, com o propósito de observar e identificar mudanças na resposta de saída. Através do planejamento fatorial é possível conhecer a solução do problema, que na maioria das vezes é determinar as variáveis que afetam a resposta, sendo que, a partir dessa determinação podem-se variar os fatores obtendo a melhor resposta possível (MONTGOMERY, 2004).

Normalmente o planejamento fatorial é representado por b^k , onde “ k ” é o número de fatores “ b ” é o número de níveis escolhidos. Os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são os mais comuns, e com um número maior de variáveis (>4) é possível explorar uma grande região de maneira completa. Assim, apresentam vantagens, permitindo conferir tendências importantes para outras investigações (NEVES et al., 2002 apud CUNICO et al, 2008, p. 26).

3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (CG/EM)

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas é uma técnica muito utilizada na identificação de compostos de óleos essenciais. Segundo Bandoni (2008), “a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas permite realizar em uma só operação, para uma amostra da ordem de $1\mu\text{L}$, uma análise qualitativa junto com uma indicação das proporções em que se encontram os componentes. Quando se dispõe de substância padrão, a calibração do equipamento permite uma análise quantitativa exata da amostra (STEFFENS, 2010).

3.5 APLICAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE EUCALYPTUS

Os óleos essenciais são utilizados há muito tempo, são extraídos de plantas e usados em perfumes, cosméticos e fármacos de uso medicinal (CARDOSO; FERNANDES; HOFFMANN, 2006).

As espécies de *Eucalyptus* possuem em sua composição substâncias monoterpênicas. Dentre as espécies, as utilizadas para fins medicinais são ricas em cineol, as que possuem um alto teor de felandreno e piperitona são aplicadas na indústria e para a perfumaria destacam-se as que possuem em sua composição citronelal, citral ou acetato de geranila (VITTI; BRITO, 2003).

O composto majoritário do óleo essencial de *Eucalyptus* é o eucaliptol (1,8-cineol), é encontrado também em outras plantas como gengibre, alecrim, hortelã e canela. Sua aplicação envolve produtos farmacêuticos, loções para uso local (anestésico) e antisséptico. Possui também ação interna, como ação secretora em vias respiratórias (ESFPM, 2012). Na figura 4 é possível observar a estrutura do 1,8-cineol ou eucaliptol.

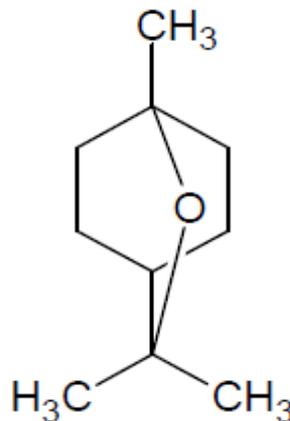


Figura 4 – Estrutura 1,8-cineol ou eucaliptol

A partir da figura 4, Barton (1999 apud MOCHI; CREMASCO, 2005) cita que:

“O 1,8-cineol, é um éter cíclico com fórmula empírica $C_{10}H_{18}O$, tratado cientificamente por 1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo[2.2.2]octano, comercialmente como "eucaliptol" e popularmente como "cineol". Os átomos de carbono unidos ao oxigênio do éter são substituídos completamente e este fato, junto com a saturação química (nenhuma dupla ligação carbono-carbono) torna o 1,8-cineol estável e com baixa reatividade química. Essas propriedades incluem resistência à oxidação, à polimerização e decomposição térmica, em contraste com a maioria dos outros terpenos”.

O autor ainda ressalta que:

“O átomo de oxigênio do éter cineol é moderadamente polar, tornando este completamente ou parcialmente miscível em uma extensa gama de líquidos, de hidrocarbonetos a orgânicos polares. O 1,8-cineol tem solubilidade limitada em água de 0,4% por massa à 20°C” (BARTON, 1999 apud MOCHI; CREMASCO, 2005).

O eucaliptol possui propriedades anti-sépticas, pois age contra alguns patogênicos hospitalares, interage com a pele; é antifúngico, melhora a função respiratória durante infecção ou alergia (BALACS, 1997 apud MOCHI; CREMASCO, 2005).

Estudos indicam que o 1,8-cineol no futuro será utilizado como solvente industrial, com potencial para controlar insetos e ervas daninhas, de forma ambientalmente correta (BARTON, 1999 apud MOCHI; CREMASCO, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foi realizado um planejamento fatorial a fim de otimizar o processo de obtenção de óleo essencial de *E. viminalis*. O planejamento utilizado foi na ordem de 24, possuindo 4 variáveis: tempo de extração, tempo de secagem do material vegetal, quantidade de biomassa e superfície de contato. Na tabela 2 é possível observar as variáveis e as condições utilizadas para cada uma delas.

Tabela 2 – Variáveis e condições utilizadas no planejamento fatorial

Variáveis	(-)	(0)	(+)
Tempo de extração (h)	2	3	4
Tempo de secagem (h)	24	48	72
Biomassa (g)	20	40	60
Superfície de contato (cm)	1	8	15

Em seguida foi realizada a coleta do material vegetal (folhas e galhos) de *E. viminalis*. A coleta foi realizada na região Sudoeste do Paraná em específico na cidade de Palmas – Paraná. As folhas e galhos foram levados ao Laboratório de Química e permaneceram em processo de secagem a temperatura ambiente.

A extração do óleo essencial foi realizada pela técnica de hidrodestilação utilizando aparelho de Clevenger (figura 5). A biomassa, tempo de extração, superfície de contato e o tempo de secagem foram seguidos conforme planejamento fatorial. O volume de água utilizada no balão seguia uma proporção, ou seja, a cada 60 g de biomassa/ 700 mL de água destilada. Após a hidrodestilação o óleo, com o mínimo de água possível, foi extraído e recolhido em vial, permanecendo sob refrigeração.



Figura 5 – Sistema de obtenção de óleo essencial por hidrodestilação, utilizando 4 aparelhos de Clevenger.

Para realizar a injeção das amostras em CG/EM (Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas) foi necessário realizar a secagem do óleo essencial, utilizando sulfato de sódio anidro e éter etílico. As amostras de óleo essencial foram analisadas no laboratório da UTFPR – câmpus Pato Branco, Paraná (Central de Análises – com o auxílio de um cromatógrafo gasoso GC-2010, acoplado a um Espectrômetro de Massas - Shimadzu GCMS-QP2010Plus. A identificação dos constituintes foi realizada com base nos índices de retenção (Adams, 2007), obtidos da co-injeção de uma mistura de *n*-alcanos, e por comparação de seus espectros de massas, nas seguintes condições: coluna capilar Rtx-5MS (30 x 0,25 x 0,25), temperatura do injetor 250 °C, rampa de aquecimento 60 °C – 3,5 °C/min – 240 °C, hélio como gás de arraste, fluxo de 24,4 mL/min).

Após a injeção das amostras, foram analisados apenas o pico característico do eucaliptol, composto sabidamente majoritário do óleo essencial de *E. viminalis* (esse dado foi verificado no Projeto de Iniciação Científica e citado por Nascimento et al., (2009), “a composição do *E. dunnii*, plantado no sul do Rio Grande do Sul, é 55,6% de 1,8-cineol, 22,2% de α -pineno e 4,8% de limoneno, além de outros componentes em menor concentração”). Não foram encontrados valores na literatura para comparação do óleo essencial de *E. viminalis*.). Em relação a esse

sinal, foi calculado a porcentagem de eucaliptol em cada amostra para posterior cálculo de produtividade (Fórmula 1) e eficiência (Fórmula 2).

$$\textit{Produtividade} = \frac{\textit{Volume eucaliptol (mL)}}{\textit{tempo de extração (h)}} \quad \text{Fórmula 1}$$

$$\textit{Eficiência} = \frac{\textit{Volume de eucaliptol (mL)}}{\textit{Biomassa (g)}} \quad \text{Fórmula 2}$$

Em seguida, a partir da tabela 2 foi realizado o tratamento estatístico utilizando o programa Statgraphics, avaliando assim quais as melhores condições para que haja maior produtividade e eficiência em relação à porcentagem de eucaliptol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O planejamento fatorial utilizado foi na ordem de 2^4 , no qual constam as variáveis analisadas e suas devidas condições para a extração do óleo essencial.

As 19 amostras foram injetadas no CG/EM (Cromatografo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas), onde foram testadas duas rampas, a primeira rampa de aquecimento foi: 60 °C – 3,5 °C – 240 °C e a segunda rampa de aquecimento foi: 50 °C – 3 °C – 240 °C, utilizou-se a primeira, pois apresentou melhores condições para a análise de óleo essencial de *E. viminalis*. Algumas amostras foram injetadas duas vezes, pois não estava sendo possível a análise do sinal de maior intensidade correspondente ao eucaliptol. Na figura 6 observa-se que o sinal no cromatograma está de acordo com o tempo de retenção para o eucaliptol que se encontra entre 7,5 a 9,5 minutos. Porém ao observar o espectro (figura 7) para o sinal de maior intensidade do cromatograma, verifica-se características do composto pineno em comparação com a literatura (figura 8).

O sinal característico do eucaliptol pode ser visualizado na figura 9, sendo que os espectros de massas característicos de eucaliptol estão sendo apresentados nas figuras 10 e 11, e comparados com o espectro de massas da literatura (figura 12). Em algumas amostras a difícil visualização do sinal com características de eucaliptol, pode ser em função da eluição de outros componentes voláteis em tempos de retenção muito próximo ao do eucaliptol.

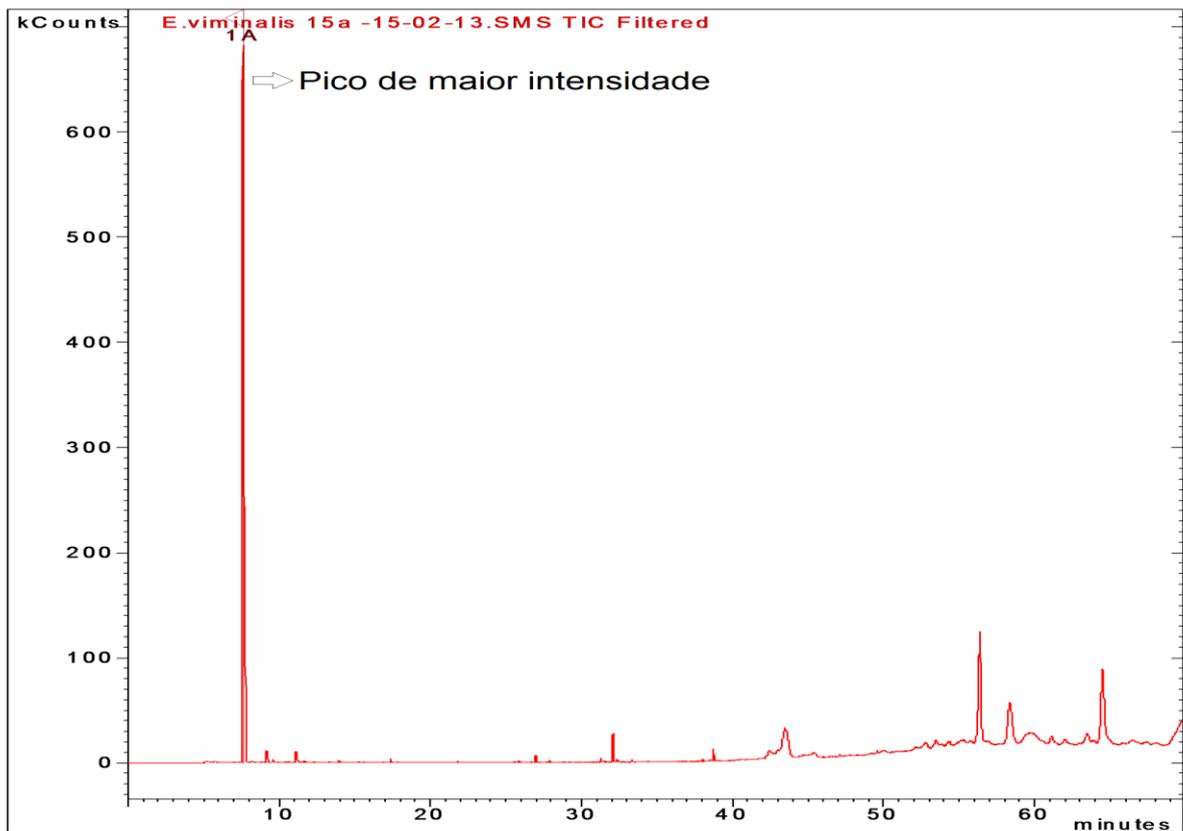


Figura 6 – Cromatograma de uma amostra do óleo essencial de *Eucalyptus viminalis*: pico de maior intensidade

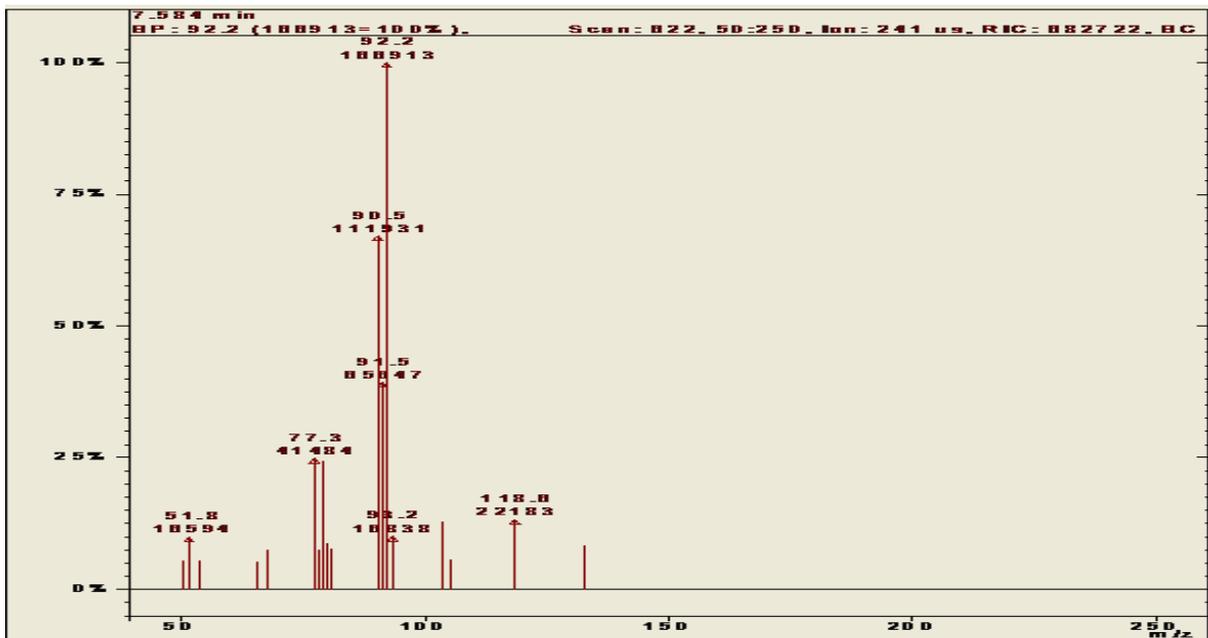


Figura 7 – Espectro de massas de uma amostra do óleo essencial de *E. viminalis* com características do pineno

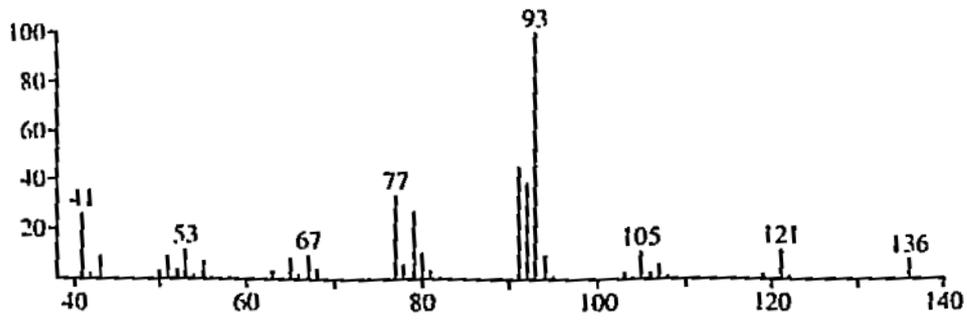


Figura 8 – Espectro de massas do composto α -pineno
 Fonte: Adams 2007

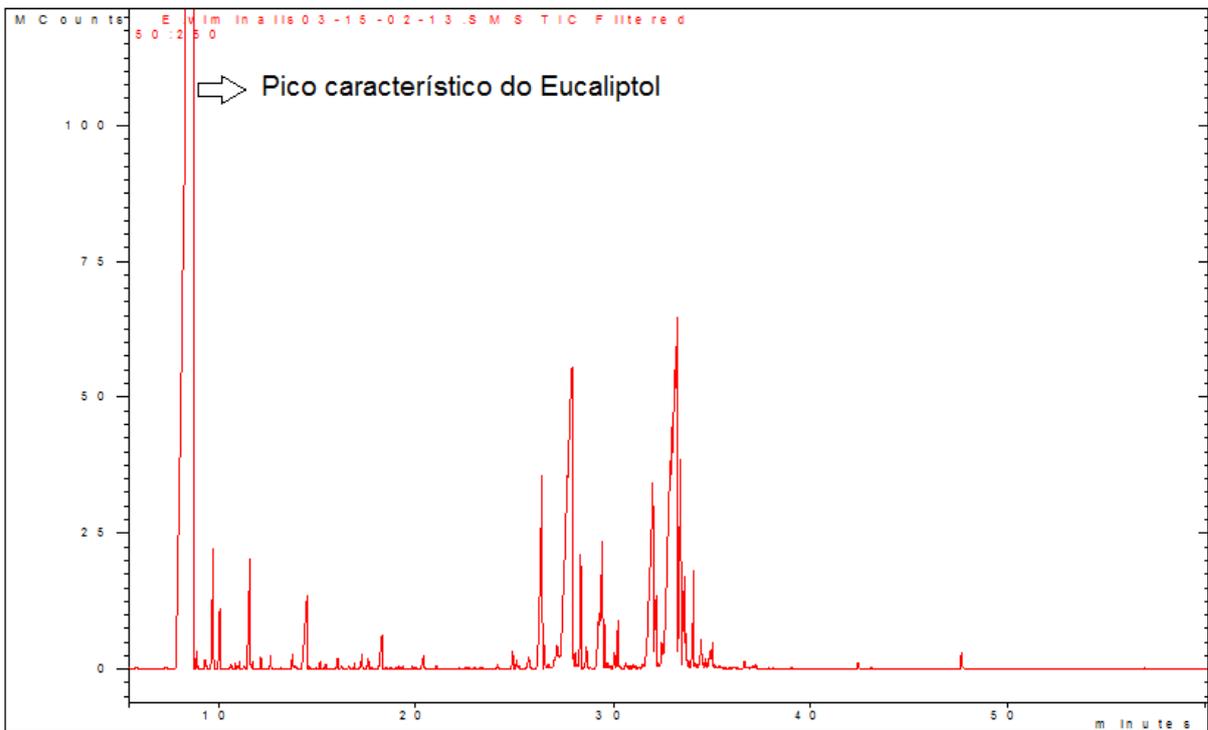


Figura 9 – Cromatograma de uma amostra do óleo essencial de *Eucalyptus viminalis*

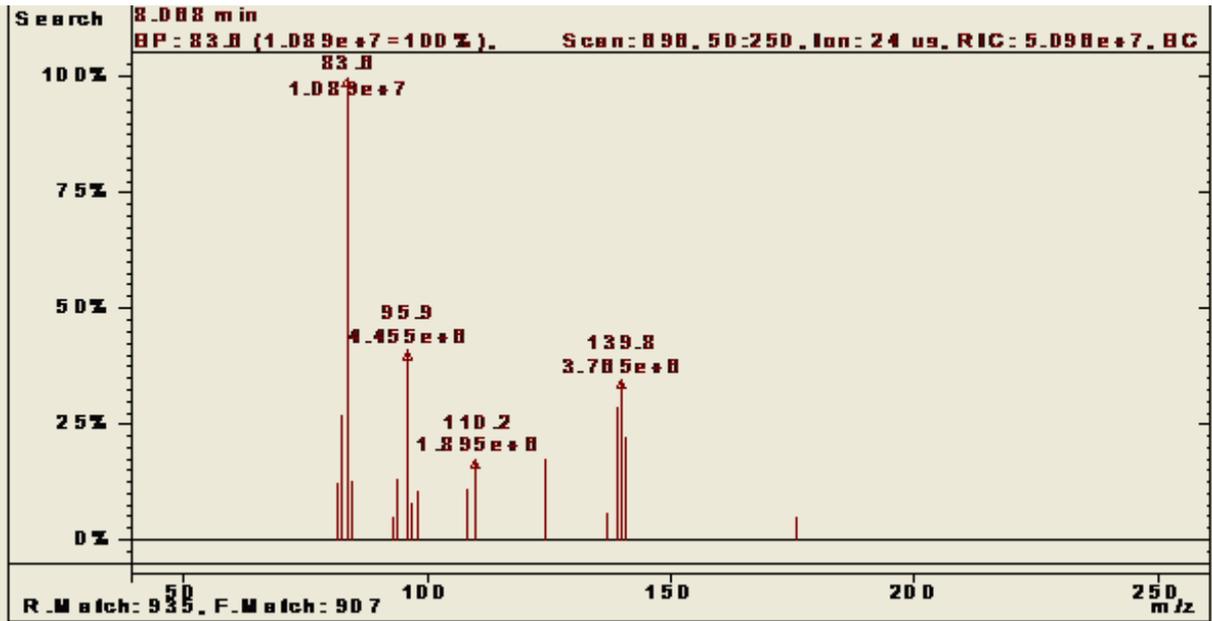


Figura 10 – A: Espectro de massas de uma substância volátil presente na amostra do óleo essencial de *E. viminalis* com características do eucaliptol

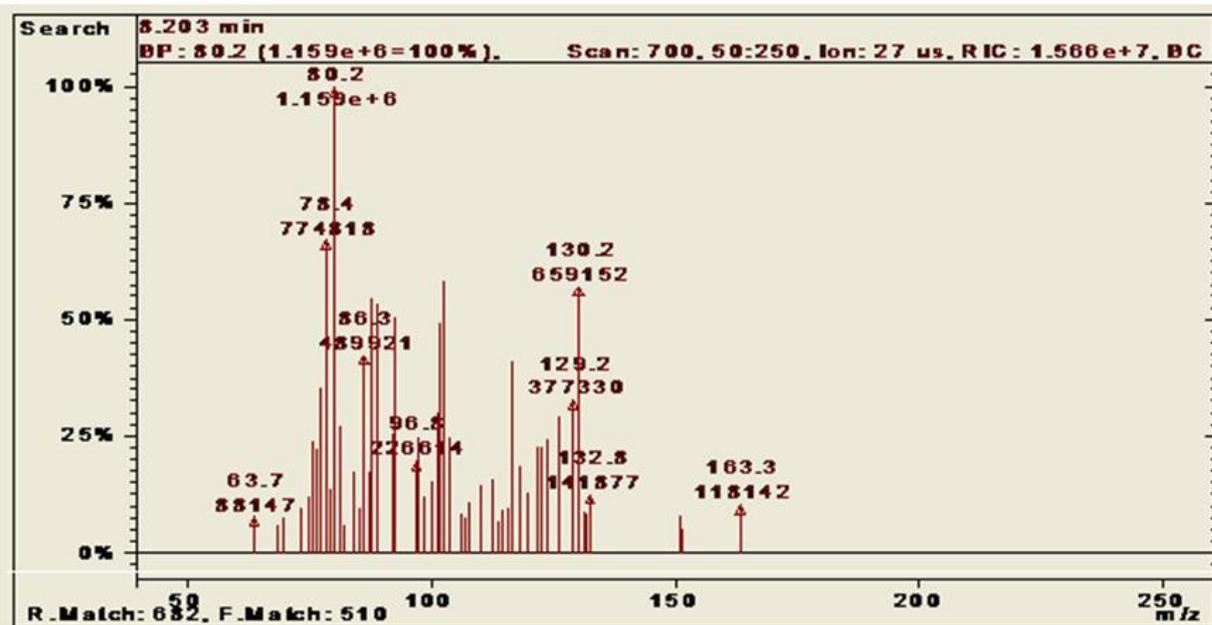


Figura 11 – B: Espectro de massas de uma substância volátil presente na amostra do óleo essencial de *E. viminalis* com características do eucaliptol

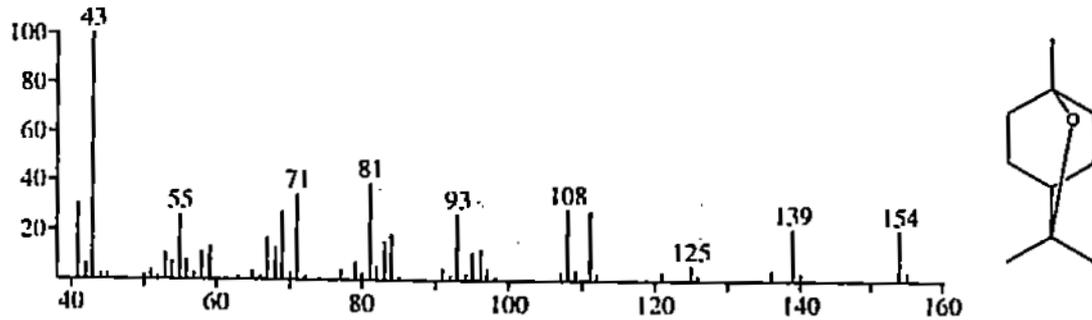


Figura 12 – Espectro de massas do composto 1,8-cineol (eucaliptol)
Fonte: Adams 2007

Na tabela 3 e 4 é possível observar os valores do volume de óleo essencial obtido e os valores de **produtividade** e **eficiência** calculados em função do volume de eucaliptol (1,8-cineol) em cada amostra, sendo este, o composto majoritário do óleo essencial de *E. viminalis*. Não foram encontrados valores na literatura para comparação do óleo essencial de *E. viminalis*, apenas de outras espécies de *Eucalyptus*.

Tabela 3 – Resultados dos volumes obtidos (em mL) de óleo essencial *E. viminalis* por hidrodestilação a partir do planejamento fatorial realizado.

Extração	Tempo de extração (h)	Tempo de secagem (h)	Biomassa (g)	Superfície de contato (cm)	Volume de óleo essencial (mL)
1	2	24	20	1	0,2
2	4	24	20	1	0,3
3	2	72	20	1	0,25
4	4	72	20	1	0,4
5	2	24	60	1	0,5
6	4	24	60	1	0,6
7	2	72	60	1	0,85
8	4	72	60	1	1,0
9	2	24	20	15	0,15
10	4	24	20	15	0,3
11	2	72	20	15	0,4
12	4	72	20	15	0,4
13	2	24	60	15	0,4
14	4	24	60	15	0,6
15	2	72	60	15	0,7
16	4	72	60	15	0,9
17	3	48	40	8	0,5
18	3	48	40	8	0,4
19	3	48	40	8	0,5

Tabela 4 – Resultados da produtividade e eficiência em função do volume de eucaliptol em cada amostra de óleo essencial.

Extração	Porcentagem de eucaliptol (%)	Volume de eucaliptol (mL 10^{-3})	Produtividade (mL eucaliptol/ h extração) 10^{-3}	Eficiência (mL eucaliptol/ g) 10^{-3}
1	41,937	83,86	41,93	4,193
2	50,608	151,84	37,96	7,592
3	54,323	135,80	67,9	6,79
4	58,566	234,20	58,55	11,71
5	52,101	260,50	130,25	4,342
6	55,495	332,90	83,225	5,548
7	59,715	507,50	253,75	8,458
8	48,517	485,17	121,293	8,086
9	23,247	34,80	17,40	1,74
10	17,005	51,0	12,75	2,55
11	47,939	191,70	95,85	9,585
12	48,473	193,80	48,45	9,69
13	42,103	168,40	84,20	2,807
14	33,233	199,30	49,825	3,322
15	0	0	0	0
16	48,688	438,10	109,525	7,302
17	64,040	320,20	106,733	8,005
18	55,150	220,60	73,533	5,515
19	43,820	219,10	73,033	5,478

Analisando os valores de produtividade e eficiência (tabela 4) é possível notar que utilizando as mesmas condições das variáveis, variando apenas o tempo de extração (2 e 4h), a produtividade é maior quando o tempo de extração é menor (inversamente proporcionais) e a eficiência é maior quando o tempo de extração é maior (diretamente proporcionais). Essa observação pode-se justificar, uma vez que, ao diminuir-se o tempo de extração, provavelmente irá ocorrer diminuição na perda do material volátil, o que implicaria em aumento de volume de óleo essencial obtido, conseqüentemente aumento na concentração de eucaliptol detectado, aumento de eficiência do processo. Para tanto, foi realizado o tratamento estatístico utilizando o programa Statgraphics, e sustentando as considerações anteriores foram analisados os gráficos de contorno (figuras 13 e 14).

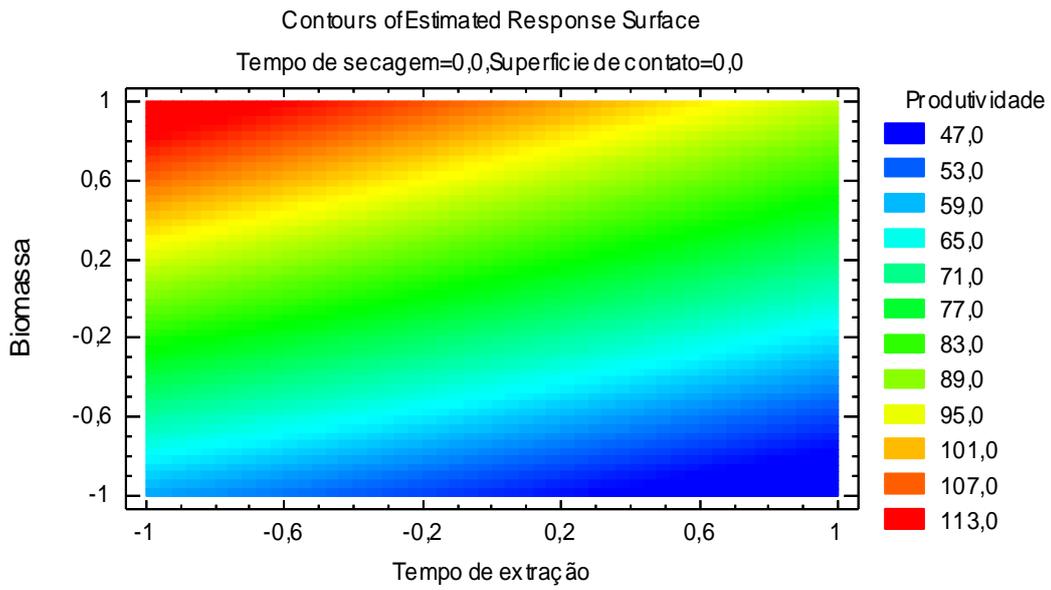


Figura 13 – Gráfico de contorno para produtividade: relação biomassa e tempo de extração

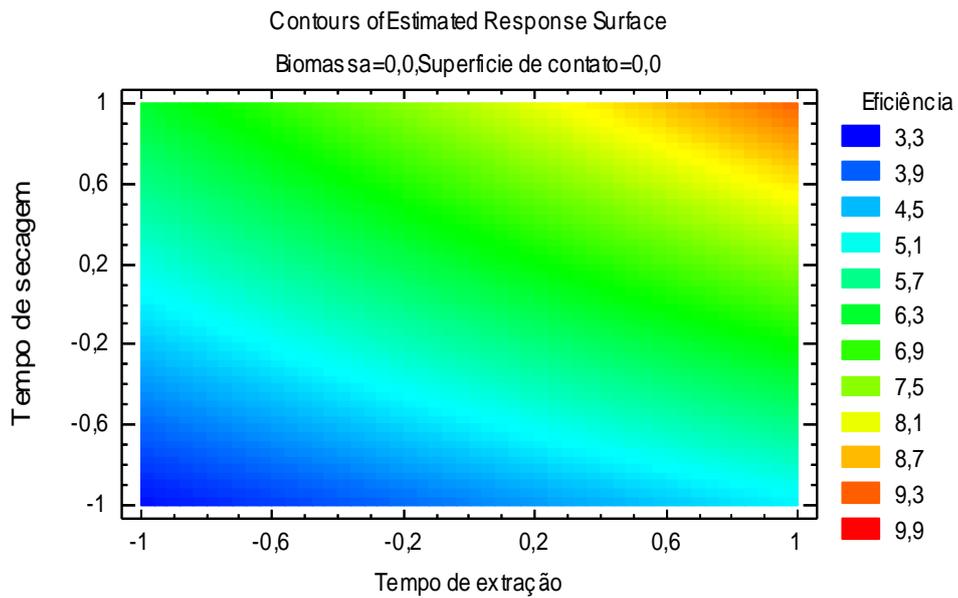


Figura 14 – Gráfico de contorno para eficiência: relação tempo de secagem e tempo de extração

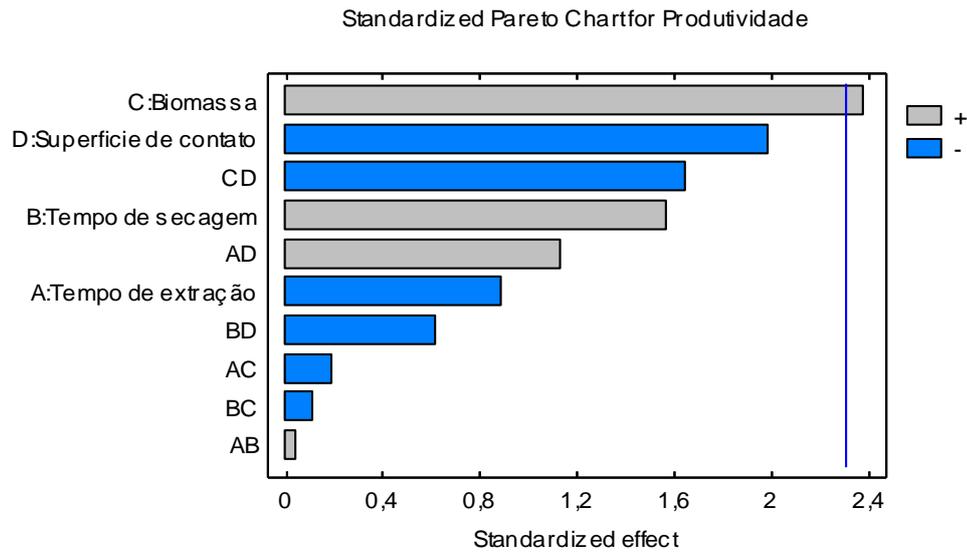


Figura 15 – Gráfico de Pareto para Produtividade

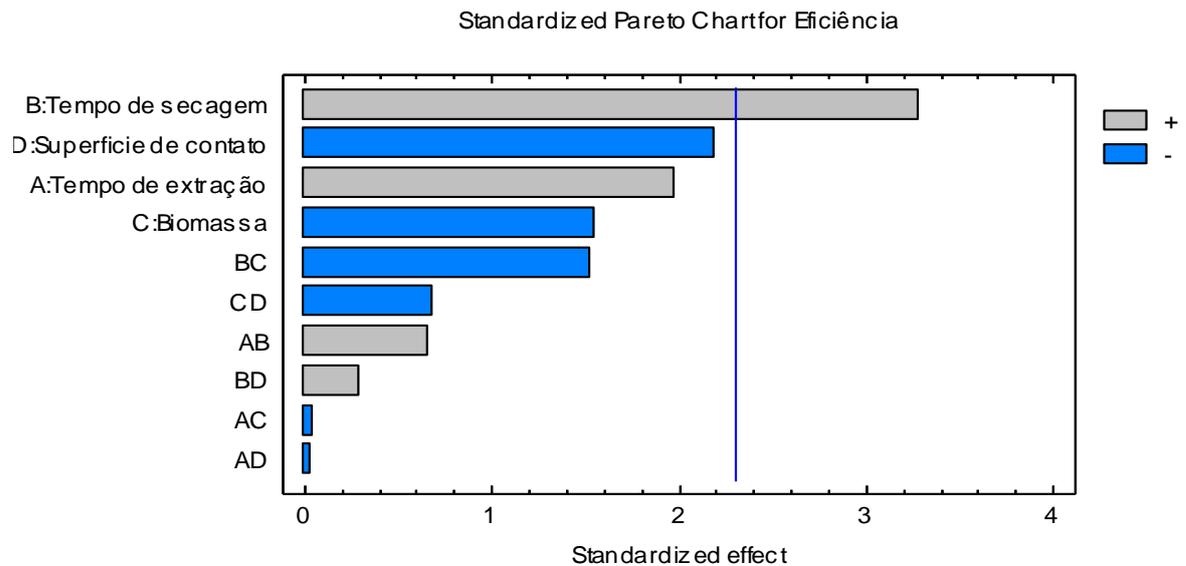


Figura 16 – Gráfico de Pareto para Eficiência

Comparando os dois gráficos de Pareto (figuras 15 e 16), observa-se que as duas variáveis que foram significativas para uma maior produtividade e uma maior eficiência são biomassa maior e tempo de secagem maior, respectivamente. Para saber qual a relação dessas variáveis foram analisados os gráficos de Contorno (figura 17 e 18).

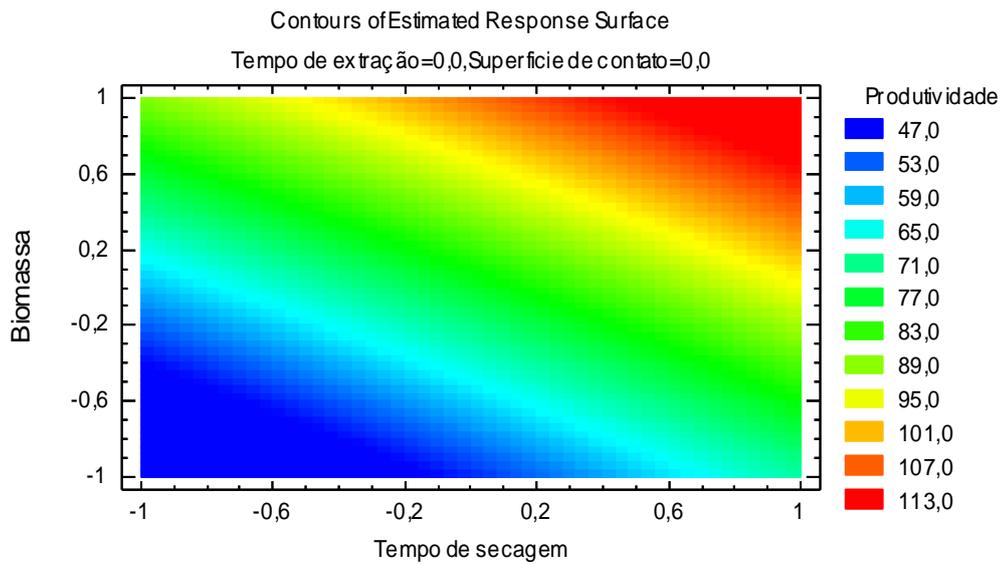


Figura 17 – Gráfico de contorno para produtividade: relação biomassa e tempo de secagem

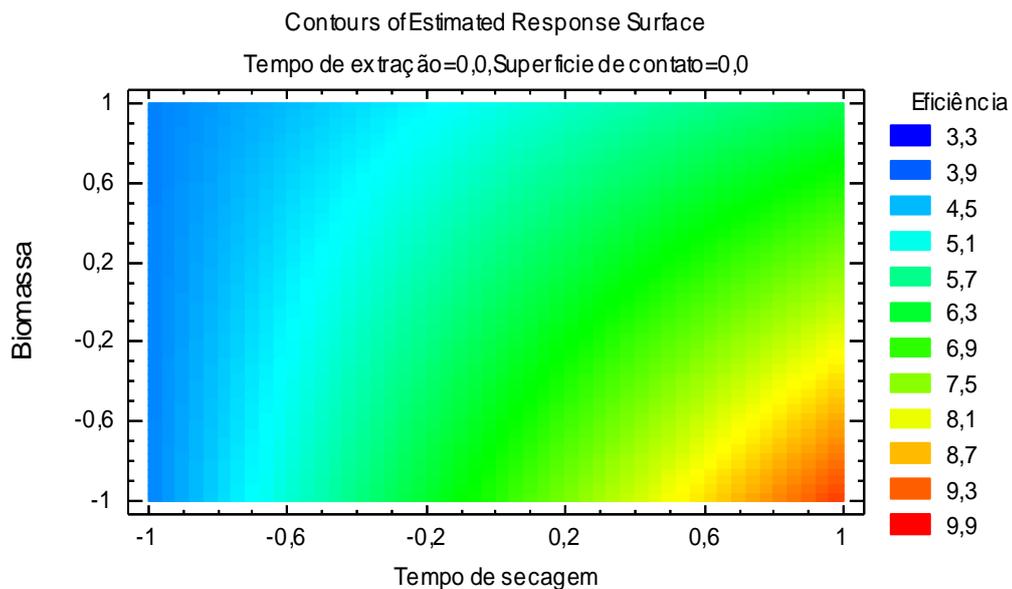


Figura 18 – Gráfico de contorno para eficiência: relação biomassa e tempo de secagem

Na figura 17, observa-se que quanto maior a biomassa e maior o tempo de secagem maior será a produtividade, ou seja, o volume de eucaliptol na amostra de óleo essencial será maior. Já na figura 18, nota-se que quanto menor a biomassa e maior o tempo de secagem a eficiência será melhor.

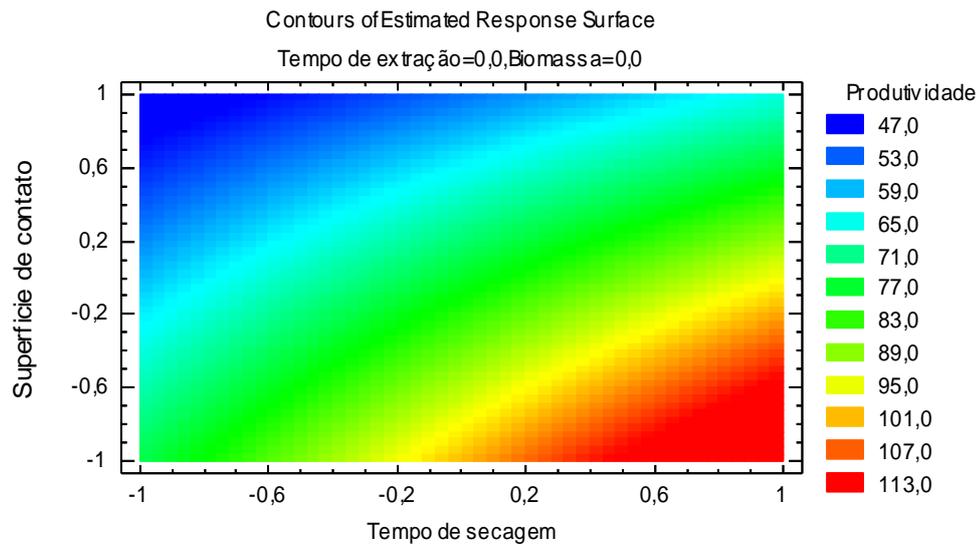


Figura 19 – Gráfico de contorno para produtividade: relação superfície de contato e tempo de secagem

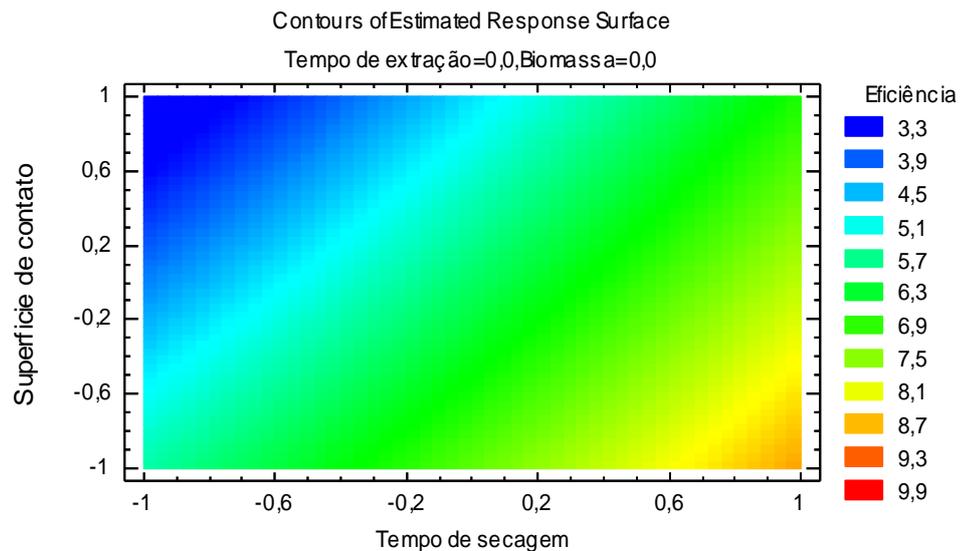


Figura 20 – Gráfico de contorno para eficiência: relação superfície de contato e tempo de secagem

Analisando as figuras 19 e 20, verifica-se que superfície de contato menor e tempo de secagem maior influenciam em produtividade maior e eficiências melhor.

Para facilitar a interpretação dos gráficos de contorno, fez-se a seguinte tabela:

Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos por meio dos gráficos de contorno

Figura	Resposta		Váriaveis		Variaveis	
Figura 13	Produtividade		Biomassa	↑	Tempo de extração	↓
Figura 14	Eficiência	↑	Tempo de secagem	↑	Tempo de extração	↑
Figura 17	Produtividade	↑	Biomassa	↑	Tempo de secagem	↑
Figura 18	Eficiência	↑	Biomassa	↓	Tempo de secagem	↑
Figura 19	Produtividade	↑	Sup. de contato	↓	Tempo de secagem	↑
Figura 20	Eficiência	↑	Sup. de contato	↓	Tempo de secagem	↑

Como pode ser observado, o tempo de secagem maior é melhor para obter uma produtividade maior, assim, comparando com um dos resultados obtidos por Mochi; Cremasco (2005) é possível notar que o rendimento de óleo essencial está diretamente ligado a remoção de umidade das folhas de *Eucalyptus camaldulensis*, ou seja, tempo de secagem do material vegetal (MOCHI, CREMASCO, 2005).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Algumas considerações importantes a partir das análises dos resultados;

- as duas variáveis que foram significativas para produtividade maior foi a biomassa e para eficiência maior foi o tempo de secagem;
- variando apenas o tempo de extração (2 e 4h), a produtividade é maior quando o tempo de extração é menor e a eficiência é maior quando o tempo de extração é maior;

O tempo de secagem maior resultou em produtividade e eficiência maiores, esse é um dado de extrema importância, uma vez que a ideia deste trabalho surgiu a partir da possibilidade da utilização de folhas e galhos residuais de *Eucalyptus viminalis* para obtenção de óleo essencial e, considerando que esses resíduos ficam em campo por algum tempo, até serem conduzidos a uma usina de obtenção de óleo essencial.

Para ter certeza sobre as variáveis de interferência na produtividade e eficiência, uma das possibilidades é trabalhar com as variáveis que se diferenciam em relação às duas respostas, ou seja, biomassa e tempo de extração. As outras duas variáveis deixa-se constante, sendo preciso realizar um novo planejamento fatorial (2^2), sustentando a ideia de qual a melhor relação entre as duas variáveis em relação a produtividade e eficiência.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectroscopy**. Carol Stream, Illinois, Allured Publishing Corporation, 2007.
- CANZI, Edione F.; RODRIGUES, Marcio B.; PETRIKOSKI, Ana P.; TEIXEIRA, Sirlei D. **Caracterização Química de Óleo Essencial de *Eucalyptus grandis* Obtido por Hidrodestilação**. In: XIV SICITE – UTFPR – Volume II – Seção Química e Ambiental, 2009.
- CARDOSO, Manuela G.; FERNANDES, Raquel; HOFFMANN, Rejane S. **Aproveitamento Residual do uso de Eucalipto na Obtenção de Óleos Essenciais**. In: XXI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia; VI Feira de Protótipos. 2006.
- COSTA, Allen C. S., et al. **Estudo Comparativo da Quantificação de Óleos Essenciais de *Eucalyptus Citriodora* e *Eucalyptus Grandis* Extraídos por Hidrodestilação**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. EXPOUT. 2009.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Estatística Valiosa para a Definição de Parâmetros Experimentais Empregados na Pesquisa Científica**. Visão Acadêmica, Curitiba, v. 9, n.1, p. 23-32. Jan. - Jun./2008
- DAVID, E. F. S.; BOARO, C. S. F. Translocação orgânica, produtividade e rendimento de óleo essencial de *Mentha piperita* L. cultivada em solução nutritiva com variação dos níveis de N, P, K e Mg. **Revista Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v.11, n3, p. 236-246, 2009.
- EIRAS, Sebastião de P.; COSCIONE, Aline R.; CUSTODIO, Rogério; ANDRADE, João C. de. **Métodos de Otimização em Química**. Chemkeys – Liberdade para Aprender. p. 1-18. 2000.
- EMBRAPA. Óleos Essenciais: **Aspectos Gerais de Extração**. Pelotas, 2011. Disponível em: <<http://petfaem.files.wordpress.com/2011/11/extrac3a7c3a3o-de-oe.pdf>>. Acesso em 07 abr. 2013.
- ESFPM. **Eucaliptol**. Disponível em: <http://www.esfpm.com/outros/AL/Molecula%20do%20mes_Outubro.pdf>. Acesso em: 18 out 2012.
- GARLET, Tânea M. B. **Produtividade, teor e composição do óleo essencial de espécies de *Mentha L.* (Lamiaceae) cultivada em hidroponia com variação de potássio**. 2007. 113 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria Centro de Ciências Rurais, Santa Maria, 2007.
- MOCHI, Vanessa T.; CREMASCO, Marco A. **Efeito Da Temperatura De Secagem No Rendimento Do Óleo Essencial E Teor De 1,8-Cineol Presentes Nas Folhas De *Camaldulensis***. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- MONTGOMERY, Douglas. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

NASCIMENTO, José E.; RODRIGUES, Camila L.; JACOB, Raquel G.; PERIN, Gelson; LENARDÃO, Eder J. **Potencial de três espécies de eucalipto para produção de óleos essenciais na metade sula do Rio Grande do Sul.** In: XVII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2009, Rio Grande, RS.

NETO, Benício de B; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NEVES, Juliete S. **Aromaterapia: um tema para o ensino de química.** 2011. 28f. Monografia apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília. Universidade de Brasília. 2011.

PAIVA, I. C.; RODRIGUES, A. K.; BORSATO, A. V. **Rendimento de Óleo Essencial de Folhas de Aroeira em Diferentes Tempos de Extração, Umidade e Tamanho de Partículas.** In: Resumos do VII Congresso Brasileiro e Agroecologia – Fortaleza – CE – 12 a 16 de dez de 2011. Disponível em: <<http://www.aba-agroecologia.org.br/ojs2/index.php/cad/article/viewFile/11296/7829>>. Acesso em: 18 out 2012.

POGGIANI, Fabio, et al. Quantificação da deposição de folhedeo em talhões experimentais de *Pinus taeda*, *Eucalyptus viminalis* e *Mimosa scabrella* plantados em uma área degradada pela mineração do xisto betuminoso. **IPEF**, n.37, p.21-29, dez.1987.

SCHEFFER, Mariane Christina. **Influência da adubação orgânica sobre a biomassa, o rendimento e a composição do óleo essencial de *Achillea millefolium* L.-MIL folhas.** 1991. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1991.

SOLOMONS, T. W. G. Química orgânica. v.4. Rio de Janeiro: LTC. 1982.

SOUZA, R. S. RENATA. **Caracterização quantitativa e composição de óleos essenciais em três estágios foliares de clones de eucalipto e sua relação com a ferrugem.** 2008. 114 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2008.

STATGRAPHICS Centurion XV. 2005.

STEFFENS, Andréia H.; **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial.** 2010. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

UFPEL. **Metabolismo Secundário.** Disponível em: <<http://www.ufpel.edu.br/biotecnologia/gbiotec/site/content/paginadoprofessor/uploadsprofessor/ce5449dfcf0e02f741a5af86c3c5ae9a.pdf?PHPSESSID=e32d8df36f08f86ef80010a253f33762>>. Acesso em 09 abr 2013.

VITTI, Andrea M. S.; BRITO, José O.; **Óleo Essencial de Eucalipto.** Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, Documentos florestais, n.17, 2003.

YARRARANGES. **Eucalipto.** Disponível em: http://www.yarraranges.vic.gov.au/Residents/Yarra_Ranges_Plant_Directory/Yarra_Ranges_Local_PI

ant_Directory/Upper_Storey/Trees_5m_/Eucalyptus_viminalis_ssp__viminalis. Acesso em: 08 abr. 2013.