

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE ÓLEO  
ESSENCIAL DE FOLHAS DE EUCALIPTO (*EUCALYPTUS  
UROPHYLLA X GLOBULUS*)**

-Dissertação de Mestrado-

Leticia Gouveia Ribeiro

Porto Alegre

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE ÓLEO  
ESSENCIAL DE FOLHAS DE EUCALIPTO (*EUCALYPTUS  
UROPHYLLA X GLOBULUS*)**

Leticia Gouveia Ribeiro

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ligia Damasceno Ferreira Marczak**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Santos da Silva**

Porto Alegre  
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Extração Assistida por Micro-ondas de Óleo Essencial de Folhas de Eucalipto (Eucalyptus urophylla x globulus)*, elaborada por Leticia Gouveia Ribeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daiana de Souza

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora Jung Luvizetto Faccin

---

Prof. Dr. Marcio Schwaab



## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak pelo apoio e paciência. Ao meu co-orientador, professor Paulo Ricardo Santos da Silva da Unisinos, por toda a dedicação, paciência e ensinamento.

À minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional, motivação e carinho em cada etapa que realizo em minha vida.

Ao meu namorado, pela paciência, parceria e motivação incondicionais ao longo deste estudo.

À professora Janice da Unisinos, pelo apoio e presença ao longo da minha vida acadêmica.

À indústria Celulose Riograndense, em especial à Brigida, pela parceria e disponibilidade na realização deste trabalho.

Às minhas colegas do mestrado: Adriane, Maria e Vitória pelo apoio e por tornarem essa caminhada mais tranquila.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos, pela ajuda durante a execução deste trabalho.



## RESUMO

A celulose das árvores do gênero *Eucalyptus* é um dos principais elementos de interesse econômico desse vegetal. Suas folhas, apesar de conter óleo essencial (OE), caracterizam-se como um subproduto da indústria de processamento de papel e celulose. Assim, pesquisas com relação à recuperação dessa biomassa tornam-se importantes, principalmente, do ponto de vista ambiental e econômico. Tradicionalmente, a extração de OEs ocorre pelo processo de hidrodestilação (HD), o qual necessita de longos tempos de extração. Visando superar essa restrição, a tecnologia de extração assistida por micro-ondas (*Microwave Assisted Extraction - MAE*) vem sendo desenvolvida e aplicada. O objetivo principal deste estudo foi avaliar o processo de extração de OE de folhas de eucalipto, empregando os métodos de extração HD e MAE. Para esse processo em escala de bancada, desenvolveu-se um aparato de extração por meio da adaptação de um forno micro-ondas doméstico. Inicialmente, analisou-se o rendimento de OE das matrizes de subprodutos de folhas de eucalipto das espécies *Eucalyptus saligna*, *E. urophylla* e *E. urophylla x globulus* geradas a partir de uma indústria de celulose. Os resultados apontaram que a espécie *E. urophylla x globulus* apresentou maior teor de OE ( $2,16 \pm 0,02\%$ ), sendo a espécie escolhida para a aplicação da tecnologia MAE. Na segunda etapa do estudo, fez-se uma avaliação dos efeitos dos fatores do processo MAE, avaliando os fatores razão sólido:solvente (1:1; 1:1,5 e 1:2), potência do micro-ondas (680, 850 e 1.020 W) e tempo de extração total (20, 40, 60 min) no rendimento de OE. Desse modo, as condições ideais do processo foram determinadas como: razão sólido:solvente de 1:2, potência de 680 W e tempo de extração total de 60 minutos. Para essas condições, realizou-se o estudo cinético e modelagem matemática com a avaliação dos modelos de primeira ordem, segunda ordem, Peleg e Patricelli. No estudo cinético, o tempo total do processo MAE para a obtenção do rendimento de  $1,8 \pm 0,1\%$  foi apenas 60 minutos, tempo 57% inferior ao observado no método HD para igual rendimento (140 minutos). Dentre os modelos cinéticos estudados, o modelo de Patricelli foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da extração HD ( $R^2$  igual 0,9904 e RMSE igual 0,0016) e da extração MAE ( $R^2$  igual 0,9962 e RMSE igual 0,0006). Por fim, as análises energéticas e de impacto ambiental também indicaram o método MAE como uma tecnologia mais ambientalmente amigável do que a HD, tornando-se atrativa para o setor industrial. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a extração de OE da matriz estudada proporcionou a reutilização de um subproduto industrial, sugerindo uma alternativa de exploração e agregando valor ao mesmo.

**Palavras-chave:** eucalipto, óleo essencial, hidrodestilação, extração assistida por micro-ondas, modelos cinéticos.

## ABSTRACT

The cellulose from trees of the genus *Eucalyptus* is the main industrial product of this species. Its leaves, although containing essential oil (EO), are characterized as a by-product from the pulp and paper processing industry. Thus, researches about the recovery of this biomass are important, mainly from the environmental and ecological point of view. Traditionally, the extraction of EO occurs by hydrodistillation (HD), process that requires long extraction times. In order to overcome this restriction, microwave assisted extraction (MAE) has been developed and applied. The main objective of this study was to evaluate the extraction process of eucalyptus EO, using the HD and MAE methods. For this laboratory-scale process, an extraction apparatus was developed through the adaption of a domestic microwave oven. Initially, the yield of EO by-products of eucalyptus leaves of the species *Eucalyptus saligna*, *E. urophylla* and *E. urophylla x globulus* from a cellulose industry were analyzed. The results showed that the species *E. urophylla x globulus* presented the highest EO content ( $2.16 \pm 0.02\%$ ), being the species chosen for the application of the MAE technology. In the second stage of the study, an evaluation of the effects of MAE process factors was performed, analyzing the factors ratio solid:solvent (1:1, 1:1,5 and 1:2), microwave power (680, 850 and 1.020 W) and total extraction time (20, 40, 60 min) in the EO yield. Thus, the ideal process conditions were determined as: ratio solid:solvent of 1:2, power of 680 W and total extraction time of 60 minutes. For these conditions, a kinetic study and a mathematical modeling were performed evaluating the first-order, second-order, Peleg and Patricelli models. In the kinetic study, the total time of the MAE process to obtain the yield of  $1.8 \pm 0.1\%$  was only 60 minutes, 57% lower than the HD method for the same yield (140 min). Among the kinetic models studied, the Patricelli model presented the best fit to the experimental data of the HD extraction ( $R^2$  equal to 0.9904 and RMSE equal to 0.0016) and MAE extraction ( $R^2$  equal to 0.9962 and RMSE equal to 0.0006). Finally, the energy and environmental impact analyzes also indicated the MAE method more environmentally friendly than HD, being attractive for the industrial sector. Based on the results, it is possible to conclude that the extraction of EO from the studied matrix provided the reuse of an industrial by-product, suggesting an exploration alternative adding value to this residue.

**Keywords:** eucalyptus, essential oil, hydrodistillation, microwave assisted extraction, kinetic modeling.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1. Contextualização, tema e justificativa .....	22
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
2.1. Objetivo geral .....	25
2.2. Objetivos específicos .....	25
<b>CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Eucalipto.....</b>	<b>26</b>
3.1.1. Aspectos gerais .....	26
3.1.2. Aspectos econômicos.....	27
<b>3.2. Óleos essenciais.....</b>	<b>29</b>
3.2.1. Características físico-químicas .....	30
3.2.2. Aplicações comerciais .....	32
3.2.3. Aspectos econômicos.....	33
3.2.4. Óleos essenciais de eucalipto .....	36
3.2.4.1 Funcionalidade dos óleos essenciais de eucalipto.....	40
3.2.4.2 Mercado dos óleos essenciais de eucalipto.....	41
<b>3.3. Extração de óleos essenciais .....</b>	<b>43</b>
3.3.1. Extração convencional.....	43
3.3.2. Extração assistida por micro-ondas .....	44
3.3.2.1 Fundamentos da extração assistida por micro-ondas .....	45
3.3.2.2 Fatores que influenciam a extração assistida por micro-ondas.....	47
3.3.2.2.1 Potência .....	47
3.3.2.2.2 Tempo .....	48
3.3.2.2.3 Solvente .....	49
3.3.2.2.4 Razão sólido:solvente .....	50
3.3.2.2.5 Matriz vegetal .....	51
3.3.2.3 Potencialidades e limitações da extração assistida por micro-ondas .....	52
3.3.2.4 Equipamentos.....	54
<b>3.4. Avaliação dos efeitos dos fatores da extração por micro-ondas .....</b>	<b>59</b>
<b>3.5. Cinética da extração de óleos essenciais .....</b>	<b>61</b>
3.5.1. Modelagem matemática .....	62

3.5.1.1 Modelo de primeira ordem .....	63
3.5.1.2 Modelo de segunda ordem .....	64
3.5.1.3 Modelo de Peleg.....	65
3.5.1.4 Modelo de Patricelli .....	65
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1. Desenvolvimento do aparato experimental .....</b>	<b>67</b>
4.1.1. Adaptação do forno de micro-ondas doméstico .....	67
4.1.2. Calibração do forno de micro-ondas .....	68
<b>4.2. Ensaio preliminares .....</b>	<b>69</b>
4.2.1. Matéria-prima .....	70
4.2.2. Análise de umidade da matriz vegetal .....	71
4.2.2.1 Perda por dessecação.....	71
4.2.2.2 Destilação com tolueno.....	71
4.2.3. Determinação do rendimento de extração .....	72
4.2.4. Estudo inicial de extração por micro-ondas .....	73
<b>4.3. Estudo dos efeitos dos fatores da extração por micro-ondas .....</b>	<b>74</b>
4.3.1. Planejamento experimental .....	75
<b>4.4. Análise cinética da extração .....</b>	<b>76</b>
4.4.1. Cinética da extração assistida por micro-ondas.....	76
4.4.2. Cinética da extração convencional .....	77
4.4.3. Modelagem cinética.....	77
4.4.3.1 Modelo cinético de primeira ordem .....	78
4.4.3.2 Modelo cinético de segunda ordem .....	79
4.4.3.3 Modelo de Peleg.....	79
4.4.3.4 Modelo de Patricelli .....	80
4.4.4. Perfil de temperatura .....	80
4.4.5. Análise energética e impacto ambiental.....	81
<b>4.5. Análise estatística .....</b>	<b>81</b>
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>5.1. Desenvolvimento do aparato experimental .....</b>	<b>82</b>
<b>5.2. Ensaio preliminares .....</b>	<b>84</b>
5.2.1. Análise de umidade da matriz vegetal .....	84
5.2.2. Determinação do rendimento de extração .....	85

5.2.3. <i>Estudo inicial de extração micro-ondas</i> .....	86
<b>5.3. Estudo dos efeitos dos fatores da extração por micro-ondas</b> .....	<b>88</b>
<b>5.4. Análise cinética da extração</b> .....	<b>92</b>
5.4.1. <i>Modelagem matemática</i> .....	96
5.4.2. <i>Perfil de temperatura</i> .....	100
5.4.3. <i>Análise energética e impacto ambiental</i> .....	101
<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>104</b>
6.1. <i>Sugestões para trabalhos futuros</i> .....	106
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>108</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área plantada de eucalipto no estado do RS entre 2006 e 2015. ....	28
Figura 2. Estrutura química de compostos presentes nos óleos essenciais. ....	31
Figura 3. Principais nações importadoras e exportadoras de óleos essenciais entre 2013 e 2015. ....	35
Figura 4. Fórmula estrutural plana do monoterpeneo 1,8-cineol, componente majoritário em óleos essenciais de diversas espécies de eucalipto. ....	39
Figura 5. Configurações de aparato experimental utilizado na extração convencional de óleos essenciais. ....	44
Figura 6. Esquematização do efeito das micro-ondas sobre a estrutura de matrizes vegetais. ....	46
Figura 7. Principais equipamentos micro-ondas laboratoriais para a extração de óleos essenciais. ....	55
Figura 8. Esquematização da classificação dos sistemas micro-ondas na extração de óleos essenciais. ....	56
Figura 9. Modificações utilizadas em forno de micro-ondas doméstico para extração de óleos essenciais. ....	57
Figura 10. Esquematização da hidrodifusão assistida por micro-ondas por ação gravitacional (a) e hidrodestilação assistida por micro-ondas coaxial (b) de óleos essenciais. ....	58
Figura 11. Representação de um sistema e como os diferentes fatores $k$ afetam as diferentes respostas $j$ . ....	59
Figura 12. Representação esquemática das etapas do processo de extração em um gráfico de rendimento <i>versus</i> tempo. ....	61
Figura 13. Adaptação do forno doméstico de micro-ondas para a extração de óleo essencial. ....	68
Figura 14. Adaptação do forno de micro-ondas para realização da etapa de calibração do equipamento. ....	69
Figura 15. Folhas das espécies analisadas. ....	70
Figura 16. Sistema de extração convencional de óleo essencial com manta de aquecimento elétrica e aparelho de Clevenger. ....	73
Figura 17. Curva de calibração do equipamento micro-ondas modificado. ....	83
Figura 18. Superfície de resposta para a interação entre as variáveis tempo e potência em relação ao rendimento de extração de óleo essencial. ....	91

Figura 19. Óleo essencial de folhas de <i>E. urophylla x globulus</i> extraído pelo método tradicional (a) e assistido por micro-ondas (b).....	93
Figura 20. Curva cinética da extração convencional por hidrodestilação e cinética da extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de eucalipto. ....	94
Figura 21. Ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais de extração de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> pelo método convencional e pelo método micro-ondas.....	96
Figura 22. Ajuste do modelo de segunda ordem aos dados experimentais de extração de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> pelo método convencional e pelo método micro-ondas.....	97
Figura 23. Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de extração de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> pelo método convencional e pelo método micro-ondas.....	97
Figura 24. Ajuste do modelo de Patricelli aos dados experimentais de extração de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> pelo método convencional e pelo método micro-ondas.....	98
Figura 25. Comparação do perfil de temperatura do processo nos métodos de extração convencional e por micro-ondas de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> .....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo industrial de madeira de eucalipto referente ao ano de 2015....	28
Tabela 2. Principais óleos essenciais comercializados mundialmente.....	34
Tabela 3. Rendimento e composição do óleo essencial de diferentes espécies de eucalipto.....	37
Tabela 4. Especificações para o óleo essencial de eucalipto rico em 1,8-cineol. ....	40
Tabela 5. Espécies exploradas na produção de óleo essencial de eucalipto, sua principal aplicação e seus países fornecedores.....	42
Tabela 6. Constante dielétrica e fator de dissipação de alguns solventes utilizados na extração assistida por micro-ondas.....	49
Tabela 7. Modelos matemáticos para a extração de óleos essenciais.....	63
Tabela 8. Planejamento experimental 2 <sup>3</sup> com repetição no ponto central utilizado na extração assistida por micro-ondas.....	75
Tabela 9. Relação entre a potência nominal e a potência absorvida pela água no forno micro-ondas modificado. ....	83
Tabela 10. Resultados de teor de umidade para as espécies analisadas pelos métodos de dessecação e destilação com tolueno.....	84
Tabela 11. Rendimento de extração de óleo essencial das espécies analisadas pelo método convencional, expresso em percentual, comparando-os aos dados da literatura.....	86
Tabela 12. Comparação do rendimento de óleo essencial e tempo de indução entre o método convencional e o método de extração assistida por micro-ondas para o primeiro lote da espécie <i>E. urophylla x globulus</i> . ....	87
Tabela 13. Matriz de planejamento experimental referente à extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> e resultados de rendimento de extração de óleo essencial alcançados em cada tratamento. ....	89
Tabela 14. Análise inicial dos efeitos e coeficientes da regressão linear referente ao rendimento de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> .....	90
Tabela 15. Análise final dos efeitos e coeficientes da regressão linear referente ao rendimento de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> .....	90
Tabela 16. Parâmetros de ajuste de cada modelo testado e comparação entre o desempenho obtido para cada modelo, segundo os índices estatísticos R <sup>2</sup>	

e RMSE, referentes a extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> . .....	96
Tabela 17. Análise dos custos energéticos e de estimativas do impacto ambiental da extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de <i>E. urophylla x globulus</i> . .....	102

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Concentração de óleo essencial no tempo “t” ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ )
$C_1$	Concentração do óleo essencial no equilíbrio para a etapa de lavagem ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{matriz seca}}^{-1}$ )
$C_2$	Concentração de óleo essencial no equilíbrio para a etapa de difusão ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ )
$C_{obs}$	Concentração de óleo essencial na matriz vegetal observada experimentalmente
$C_p$	Calor específico a pressão constante ( $\text{kJ/kg.K}$ )
$C_{pred}$	Concentração de óleo essencial na matriz vegetal predita pelo modelo matemático
$C_s$	Capacidade de extração ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ )
$k$	Constante cinética da taxa de extração nos modelos de primeira e segunda ordem
$k_1$	Coeficiente de transferência de massa para a fase de lavagem ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_1$	Constante da taxa de extração segundo o modelo de Peleg ( $\text{min} \text{g}_{\text{folhas secas}} \text{g}_{\text{óleo essencial}}^{-1}$ )
$k_2$	Coeficiente de transferência de massa para a fase de difusão ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_2$	Constante da capacidade segundo o modelo de Peleg ( $\text{g}_{\text{folhas secas}} \text{g}_{\text{óleo essencial}}^{-1}$ )
$L_v$	Calor latente de vaporização ( $\text{kJ/kg}$ )
$m$	Massa da amostra (g)
$m_a$	Massa de água (g)
$m_{cond}$	Massa de condensado formada durante a calibração do equipamento micro-ondas (g)

$m_{inicial}$	Massa inicial da matriz vegetal (g)
$m_{oe}$	Massa de óleo essencial obtido no processo de extração (g)
$n$	Número total de observações experimentais
$N$	Diferença de medida de massas entre experimentos (g)
$p$	Número de parâmetros do modelo matemático
$P$	Potência (W)
$R^2$	Coeficiente de determinação
$t$	Tempo (minutos; horas)
$x_1, x_2, x_3$	Variáveis analisadas na avaliação do efeito dos fatores do processo
$\beta_0... \beta_7$	Coeficientes do modelo de avaliação do efeito dos fatores do processo
$\Delta t$	Intervalo de tempo de aquecimento (em segundos)
$\Delta T$	Variação de temperatura (°C)
$\varepsilon'$	Constante dielétrica do solvente de extração
$\varepsilon''$	Perda dielétrica do solvente de extração

## LISTA DE ABREVIações

<i>AGEFLOR</i>	Associação Gaúcha de Empresas Florestais
<i>E.</i>	Eucalyptus
<i>HD</i>	Hidrodestilação
<i>MAE</i>	Microwave Assisted Extraction (Extração Assistida por Micro-ondas)
<i>OE</i>	Óleo essencial
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>RMSE</i>	Root mean square error (Raiz quadrada do erro quadrático médio)
<i>UNDATA</i>	United Nations Statistics Division



## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO, TEMA E JUSTIFICATIVA

Os vegetais do gênero *Eucalyptus*, com origem na Austrália, caracterizam-se por serem espécies de crescimento rápido, com folhas verdes e perfumadas devido à presença de óleos essenciais. Sua exploração ocorre, principalmente, pelas indústrias da cadeia produtiva florestal que produzem celulose, papel, carvão vegetal e madeira. O consumo industrial de eucalipto por essas indústrias gera uma grande quantidade de folhas, subproduto que é comumente queimado ou utilizado como adubo. Deste modo, pesquisas visando o melhor aproveitamento desse subproduto mostram-se importantes, especialmente, do ponto de vista ambiental e econômico, agregando valor a esse subproduto da indústria de processamento de eucalipto.

Os óleos essenciais são produtos voláteis, concentrados, com odor característico e pertencentes ao metabolismo secundário das plantas, responsável pela proteção e adaptação ao meio ambiente. Quimicamente, os óleos essenciais são caracterizados por uma mistura complexa de compostos químicos com diferentes concentrações que determinam suas propriedades sensoriais e funcionais. Assim, os óleos voláteis podem ser constituídos por uma mistura de compostos classificados como: monoterpenos, sesquiterpenos ou compostos aromáticos.

Os óleos essenciais de eucalipto são especificados, conforme seu uso e composição, como: medicinais, industriais ou de perfumaria. Os óleos medicinais são compostos, principalmente, pelo monoterpeno 1,8-cineol; enquanto que os óleos industriais são formados, sobretudo, pelos terpenos  $\alpha$ -felandreno e piperitona; e os óleos essenciais de eucalipto de perfumaria, por sua vez, são constituídos, predominantemente, por citronelal. Esses óleos podem ser aplicados em diferentes produtos, destacando-se os medicamentos, produtos de higiene e limpeza. Há pesquisas que evidenciam que os óleos essenciais das espécies *Eucalyptus saligna*, *E. urophylla* e *E. globulus* tendem a conter, principalmente, o composto 1,8-cineol, atribuindo um caráter medicinal à função de seu óleo.

Atualmente, o mercado de óleos essenciais apresenta-se em desenvolvimento, estimando-se que crescerá a uma taxa anual média de 5,2% até 2022. O Brasil está entre os principais exportadores desse produto, contribuindo, principalmente, para a produção de óleos essenciais cítricos a partir de subprodutos da indústria de sucos. Contudo, apesar do Brasil deter a segunda maior floresta global de eucalipto, não explora esse potencial para a produção de óleo essencial, cultivando suas espécies predominantemente para a produção de madeira e celulose.

Tipicamente, os óleos essenciais são extraídos pelo processo de hidrodestilação (*HD*), tecnologia mais empregada comercialmente. A extração HD consiste em manter a amostra em contato com água durante o seu aquecimento. Esse método baseia-se no arraste do óleo volátil pelo vapor de água gerado, sendo a mistura direcionada até um condensador, onde ocorre o arrefecimento e, por diferença de densidade e imiscibilidade, o óleo e a água são separados. Na extração tradicional, o aquecimento da matriz sólida ocorre pelos fenômenos de transferência de calor por condução e convecção, gerando gradientes de temperatura entre a superfície e o interior da amostra. A extração convencional pode ocasionar o superaquecimento superficial da matriz, contribuindo para a degradação de componentes do óleo essencial, além de apresentar longos tempos de extração, o que representa sua principal desvantagem.

Atualmente, visando superar as limitações presentes no método convencional de extração HD, vem sendo desenvolvida e aplicada a tecnologia de extração assistida por micro-ondas (*Microwave Assisted Extraction - MAE*) para a extração de óleos essenciais. Nessa tecnologia, utilizam-se radiações eletromagnéticas com frequência de 300 MHz a 300 GHz que atuam em nível molecular no material exposto. O campo eletromagnético gera migração de íons das moléculas polares pela atração por pólos de sinais opostos que sofrem alternância milhares de vezes por segundo, causando a colisão dos íons e gerando calor por fricção. A conversão de energia eletromagnética em calor promove o aumento uniforme da temperatura interna das células da matriz devido ao aquecimento e à evaporação da umidade presente, ocasionando o aumento da pressão interna, rompimento de membranas e liberação do óleo essencial. Assim, na tecnologia de extração por micro-ondas, o calor é gerado

no interior da matriz, pelo fenômeno de radiação, e seu aquecimento torna-se volumétrico e uniforme, ao contrário da extração tradicional com aquecimento superficial. Além disso, o tempo de extração é reduzido devido à rápida transferência de energia.

Neste contexto, o presente trabalho objetiva desenvolver um processo alternativo para a extração de óleo essencial de eucalipto através da utilização da tecnologia assistida por micro-ondas. No Capítulo 2 são apresentados, com maiores detalhes, os objetivos deste estudo.

O Capítulo 3 traz uma revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, abordando os principais aspectos relacionados à matriz eucalipto, óleos essenciais e óleos essenciais de eucalipto. Além disso, também é apresentada uma fundamentação teórica com relação à metodologia de extração convencional de óleos essenciais e a extração assistida por micro-ondas.

O Capítulo 4 abrange os materiais e métodos utilizados nas quatro diferentes etapas deste estudo. Assim, as metodologias de desenvolvimento do aparato experimental (através da adaptação de um forno doméstico de micro-ondas), os ensaios preliminares da extração de óleo essencial de eucalipto, a avaliação dos efeitos dos fatores da extração assistida por micro-ondas e a cinética da extração convencional e emergente são assuntos abordados neste capítulo.

No Capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas etapas de execução deste trabalho. Por fim, no Capítulo 6, a partir da análise e discussão dos resultados apresentados no capítulo anterior, são sintetizadas as considerações finais e as sugestões para a continuidade deste estudo.

## CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de extração de óleo essencial de folhas de eucalipto, empregando os métodos de extração convencional (hidrodestilação) e emergente (extração assistida por micro-ondas).

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- determinar o rendimento de óleo essencial de três espécies de folhas de eucalipto (*Eucalyptus saligna*, *E. urophylla* e *E. urophylla x globulus*) através da extração pelo método convencional e aplicar a tecnologia micro-ondas para a espécie com maior rendimento;
- avaliar os efeitos dos fatores do processo da extração assistida por micro-ondas visando apontar quais variáveis influenciam esse processo em termos de potência, razão sólido e solvente e tempo de extração total;
- avaliar a cinética do processo de extração convencional e extração assistida por micro-ondas (por meio dos modelos de primeira ordem, segunda ordem, Peleg e Patricelli), identificando qual desses modelos melhor descreve o processo de extração;
- analisar e comparar o perfil de temperatura, os custos energéticos e o impacto ambiental associados aos dois processos de extração (HD e MAE).

## CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica dos tópicos relacionados com a extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de eucalipto. Além disso, esta revisão também abrange os aspectos econômicos e comerciais referentes a essa matriz, aos óleos essenciais genericamente e aos óleos essenciais de eucalipto.

### 3.1. EUCALIPTO

#### 3.1.1. Aspectos gerais

O gênero *Eucalyptus* (do grego “eu”: boa, apropriada; “kalyptus”: cobertura) pertence à família Myrtaceae, sendo formado por, aproximadamente, 600 espécies (ZINI, 2002; TAKAHASHI; KOKUBO; SAKAINO, 2004; VECCHIO; LOGANES; MINTO, 2016). Com origem na Austrália, esse vegetal foi tradicionalmente utilizado pelos aborígenes (nativos australianos) tanto para fins medicinais, como na alimentação (COPPEN, 1995; TAKAHASHI; KOKUBO; SAKAINO, 2004; VECCHIO; LOGANES; MINTO, 2016). Posteriormente, o eucalipto foi introduzido com sucesso em outras regiões, como Europa, Argélia, Índia, México, Estados Unidos, América Central e América do Sul. No Brasil, sua inserção ocorreu a partir de 1910, por Navarro de Andrade (BRAGA, 2002).

O eucalipto se caracteriza como uma árvore de crescimento rápido, pois seus ramos podem atingir mais de 4 metros de altura em um ano e existem espécies com alturas superiores à 100 metros (BRAGA, 2002; COPPEN, 2002; BATISH *et al.*, 2008). Além disso, suas folhas são verdes e perfumadas devido à produção de óleos essenciais em suas cavidades globulares e seu armazenamento no parênquima foliar (SALGADO *et al.*, 2003; MOCHI, 2005).

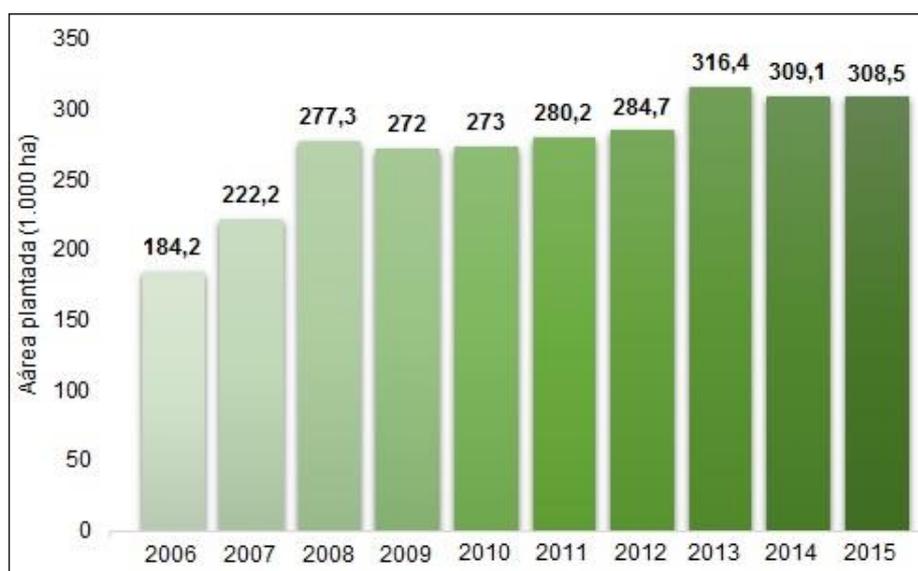
Quanto ao plantio e utilização das diferentes espécies de eucalipto, a espécie *Eucalyptus globulus* foi a primeira amplamente plantada fora da Austrália, seu país de

origem (FAO, 1955). Essa espécie é usualmente utilizada para a produção de madeira, celulose e papel (FAO, 1955; SILVESTRE *et al.*, 1997; VITTI; BRITO, 2003). A *Eucalyptus saligna* caracteriza-se como uma das espécies mais versáteis (BERTOLA, 2017). No Brasil, ela tem sido plantada intensivamente, sendo uma das mais cultivadas e utilizadas na fabricação de celulose no estado do Rio Grande do Sul (ZINI, 2002; BERTOLA, 2017). Já a *Eucalyptus urophylla*, além de sua utilização na produção de madeira, lenha e celulose, também tem sido amplamente aplicada em programas de melhoramento genético, como a hibridação (BERTOLA, 2017). Essas três espécies, juntamente com outras, como *E. grandis*, *E. camaldulensis*, *E. tereticornis*, *E. viminalis*, *E. deglupta*, *E. citriodora*, *E. exserta*, *E. paniculata* e *E. robusta* são as mais cultivadas nacional e mundialmente (BERTOLA, 2017).

### 3.1.2. Aspectos econômicos

A árvore de eucalipto apresenta-se como uma das culturas florestais de madeira resistente mais importante economicamente (EL-BAZ *et al.*, 2015). Seu cultivo pode ser utilizado como fonte para a produção de celulose e papel, lenha, madeira e produtos não madeireiros, como os óleos essenciais (COPPEN, 1995; ZINI, 2002; BATISH *et al.*, 2008; EL-BAZ *et al.*, 2015; AGEFLOR, 2016; BETT *et al.*, 2016).

Estima-se que até o ano de 2014, as florestas de eucalipto constituíam 20 milhões de hectares no mundo (AROCENA, 2016). No Brasil, em 2012, a área total de plantio correspondia a 5.102.030 hectares, com maiores concentrações nas regiões sul e sudeste (64,5%) (ABRAF, 2013). Além disso, como mostra a Figura 1, a área de plantio de eucalipto no estado do Rio Grande do Sul tem apresentado uma expansão ao longo dos últimos anos, alcançando um aumento de 67,5% em 2015 relação à 2006 (AGEFLOR, 2016).



**Figura 1.** Área plantada de eucalipto no estado do RS entre 2006 e 2015. Fonte: Adaptado de AGEFLOR (2016).

Conforme é apontado na Tabela 1, a expansão do cultivo de eucalipto se deve às indústrias que integram a cadeia produtiva florestal, predominada pelas fabricantes de celulose, papel, carvão vegetal e madeira (indústrias de madeira tratada e painéis reconstituídos). Assim, segundo dados da AGEFLOR (*Associação Gaúcha de Empresas Florestais*), referentes ao ano de 2015, o consumo de madeira de eucalipto para a geração de energia e para a produção de celulose e papel corresponderam a mais da metade do consumo total de madeira do estado do Rio Grande do Sul.

**Tabela 1.** Consumo industrial de madeira de eucalipto referente ao ano de 2015.

Segmento	Consumo (milhares de m <sup>3</sup> /ano)
Celulose e papel	6
Energia (lenha)	5,6
Painéis reconstituídos	1,5
Serrados	0,61
Madeira tratada	0,36
Cavacos de madeira	< 0,01
Total	14,1

Fonte: Adaptado de AGEFLOR (2016).

O consumo industrial de eucalipto por essas indústrias proporciona a geração de folhas como um subproduto. Como o principal interesse econômico nas árvores de eucalipto se destina à madeira ou à polpa, na maioria das vezes, as folhas são tratadas como um resíduo, sendo queimadas ou, no máximo, utilizadas como adubo (COPPEN, 1995; TAKAHASHI; KOKUBO; SAKAINO, 2004; SIRAMON; OHTANI; ICHIURA, 2013; LI *et al.*, 2016b). Desse modo, pesquisas referentes ao tratamento eficaz desse resíduo ou recuperação dessa biomassa, objetivando aumentar e melhorar a utilização dessa planta, são importantes e promissoras, principalmente do ponto de vista ambiental e econômico, uma vez que busca agregar valor a esse subproduto (TAKAHASHI; KOKUBO; SAKAINO, 2004; SIRAMON; OHTANI; ICHIURA, 2013; LI *et al.*, 2016b).

### **3.2. ÓLEOS ESSENCIAIS**

Os óleos essenciais são conhecidos desde séculos antes da era cristã. Registros históricos apontam sua obtenção e utilização inicial por países orientais, como Egito, Pérsia, China e Índia (GUENTHER *et al.*, 1948; VITTI; BRITO, 2003; MOCHI, 2005). Entretanto, somente em meados do século XVIII aprofundaram-se os conhecimentos técnicos sobre os óleos essenciais, por meio do desenvolvimento de estudos sobre sua caracterização química (VITTI; BRITO, 2003; MOCHI, 2005).

Os óleos essenciais, também chamados de óleos voláteis, são definidos como produtos voláteis, concentrados, com odor característico e obtidos por um processo físico adequado (como destilação por arraste de vapor ou hidrodestilação) (BRASIL, 2007; PAVELA, 2015; BENDJERSI *et al.*, 2016; MANION; WIDDER, 2017). Eles são denominados a partir do material vegetal do qual foram extraídos, por exemplo, “óleo essencial de cravo” extraído da matriz vegetal cravo (GUNES; ALMA, 2010). Além disso, os óleos essenciais são diferentes dos óleos vegetais, pois estes últimos são constituídos por ácidos graxos, não são voláteis, são praticamente inodoros e são tipicamente obtidos por extração com solventes apolares (como o hexano, por exemplo) (SAOUD *et al.*, 2003; SOARES, 2014).

Os óleos essenciais podem ser produzidos por mais de 17.500 espécies de plantas aromáticas pertencentes, principalmente, às seguintes famílias botânicas:

Asteraceae, Apiaceae, Lauraceae, Lamiaceae, Myrtaceae e Rutaceae (BAKKALI *et al.*, 2008; REGNAULT-ROGER; VICENT; ARNASON, 2012). Nas plantas, esses óleos voláteis pertencem ao metabolismo secundário que nem sempre é necessário (ao contrário do metabolismo primário que promove fenômenos essenciais à sobrevivência, como fotossíntese e transporte de nutrientes). Nas plantas, os óleos essenciais são responsáveis pela proteção e adaptação das espécies ao meio ambiente, agindo na atração de polinizadores e insetos benéficos, proteção contra o calor ou frio e defesa contra pragas e/ou microrganismos (PERES, 2004; BAKKALI *et al.*, 2008; GONÇALVES *et al.*, 2014; PAVELA, 2015). Os óleos essenciais podem ser sintetizados nas plantas pelos canais secretores, bolsas secretoras ou células secretoras dentro dos vacúolos e também podem ser produzidos pelas papilas epidérmicas ou pelos tricomas glandulares (ASBAHANI *et al.*, 2015). Deste modo, os óleos voláteis estão presentes em diferentes partes das plantas, como flores, folhas, caules, raízes, rizomas, frutos e sementes (BAKKALI *et al.*, 2008; REGNAULT-ROGER; VICENT; ARNASON, 2012; EL-BAZ *et al.*, 2015).

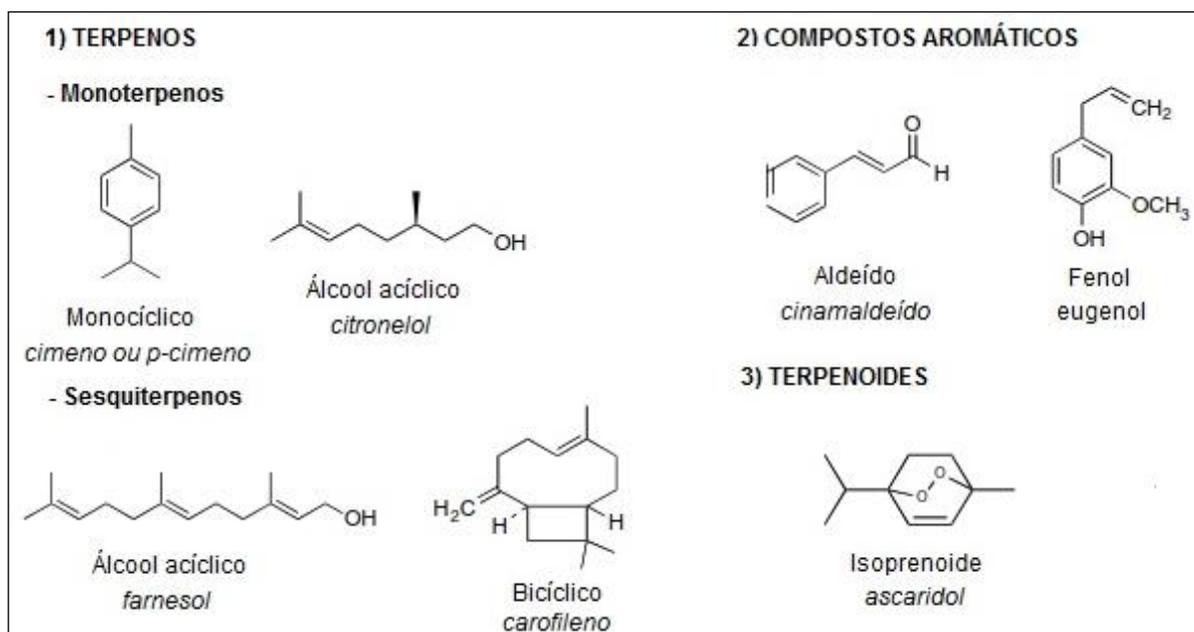
### 3.2.1. Características físico-químicas

Os óleos essenciais apresentam as seguintes características físicas: são líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente, com odor próprio, sabor geralmente ácido e picante, usualmente incolor ou com coloração ligeiramente amarelada (VITTI; BRITO, 2003; EL-BAZ *et al.*, 2015). Normalmente, os óleos voláteis são instáveis, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidade e metais, além de possuírem alto índice de refração, caracterizando-se opticamente ativos (BRAGA, 2002; VITTI; BRITO, 2003). Também são imiscíveis em água, mas são solúveis em éter, álcool e na maioria dos solventes orgânicos (BRAGA, 2002; ASBAHANI *et al.*, 2015).

Além disso, os óleos essenciais são caracterizados quimicamente como uma mistura complexa de 20 a 60 compostos químicos presentes em diferentes concentrações, determinando suas propriedades sensoriais e funcionais (BAKKALI *et al.*, 2008; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; PAVELA, 2015). Dentre esses compostos, dois ou três são majoritários por apresentarem maiores concentrações e

o restante estão presentes em quantidades traços (BAKKALI *et al.*, 2008; PAVELA, 2015).

Os óleos voláteis podem ser constituídos por uma mistura de monoterpenos, sesquiterpenos e compostos aromáticos (ARAÚJO, 2011; EL-BAZ *et al.*, 2015). A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural plana de alguns desses compostos.



**Figura 2.** Estrutura química de compostos presentes nos óleos essenciais. Fonte: Adaptado de BAKKALI *et al.* (2008).

Os monoterpenos e sesquiterpenos são terpenos constituídos por unidades de isoprenos (cadeias com 5 átomos de carbono), onde os monoterpenos são formados por duas cadeias de isoprenos (10 carbonos) e os sesquiterpenos por três cadeias de isoprenos (15 carbonos) (BAKKALI *et al.*, 2008; ARAÚJO, 2011; PAVELA, 2015). Os terpenos ainda podem conter oxigênio na cadeia, sendo denominados de terpenoides (BAKKALI *et al.*, 2008). Além disso, os monoterpenos são as moléculas mais representativas, constituindo cerca de 90% dos óleos essenciais e permitindo uma grande variedade de estruturas (acíclico, monocíclico, bicíclico) e várias funções orgânicas (como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e fenóis) (PAVELA, 2015). Já os compostos aromáticos são derivados fenilpropanos que ocorrem com menor frequência e com funções orgânicas semelhantes aos monoterpenos e/ou sesquiterpenos (como aldeídos, álcoois e fenóis) (BAKKALI *et al.*, 2008; PAVELA, 2015).

### 3.2.2. Aplicações comerciais

Os óleos essenciais são produtos naturais com crescente interesse de utilização devido às suas características físico-químicas, funcionalidade e por não degradar o meio ambiente (REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012; ASBAHANI *et al.*, 2015; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015). Por isso, os óleos voláteis têm se tornado uma alternativa aos aditivos sintéticos utilizados na composição de produtos da indústria farmacêutica, sanitária, cosmética, agrícola e alimentar (BAKKALI *et al.*, 2008; TUREK; STINTZING, 2013).

A utilização do óleo essencial é influenciada diretamente pelos componentes químicos presentes em sua composição (monoterpenos, sesquiterpenos, etc.) (BAKKALI *et al.*, 2008). Sendo assim, os óleos voláteis possuem a capacidade de produzir incontáveis aromas e fragrâncias, definindo a aromatização como sua principal função e aplicabilidade (COPPEN, 1995; CARRUBBA; CATALANO, 2009). Como exemplo, o composto d-limoneno, presente principalmente em óleos essenciais de matrizes cítricas, é empregado como aromatizante em produtos de higiene e em perfumes, além de ser utilizado como saborizante em produtos alimentares (BAKKALI *et al.*, 2008). Além disso, os óleos essenciais também podem ser adicionados aos produtos a fim de torná-los mais atraentes ou mascarar o sabor e/ou aroma de substâncias menos agradáveis (COPPEN, 1995).

Os óleos voláteis também podem apresentar atividade antimicrobiana, inibindo o crescimento de bactérias, fungos, vírus e parasitas (BAKKALI *et al.*, 2008; ASBAHANI *et al.*, 2015; PAVELA, 2015). Atualmente, como a resistência a antibióticos têm se tornado um desafio para a medicina, há um grande interesse diante dessa funcionalidade dos óleos essenciais como substituto às drogas sintéticas (MIMOUNE; MIMOUNE; YATAGHENE, 2013; ASBAHANI *et al.*, 2015).

Os óleos voláteis ainda podem apresentar atividade inseticida e/ou larvicida (BAKKALI *et al.*, 2008; REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012; PAVELA, 2015). Atividade caracterizada como promissora, visto que são compostos biodegradáveis e de baixo risco em comparação aos inseticidas sintéticos (BAKKALI *et al.*, 2008; ADORJAN; BUCHBAUER, 2010; REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012; PAVELA, 2015). Além disso, esses óleos também podem atuar

como repelentes de insetos, sendo utilizados na composição de diversos produtos com tal finalidade (ADORJAN; BUCHBAUER, 2010; REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012; ASBAHANI *et al.*, 2015).

Adicionalmente, os óleos essenciais são utilizados na aromaterapia, considerada a prática do uso de óleos voláteis como agente terapêutico (BAKKALI *et al.*, 2008; MANION; WIDDER, 2017). Desse modo, há evidências de que esses óleos podem ser aplicados no tratamento da dor, de inflamações e do câncer, além de potencializar a penetração de outros fármacos e possuir atividade antioxidante (ADORJAN; BUCHBAUER, 2010).

### **3.2.3. Aspectos econômicos**

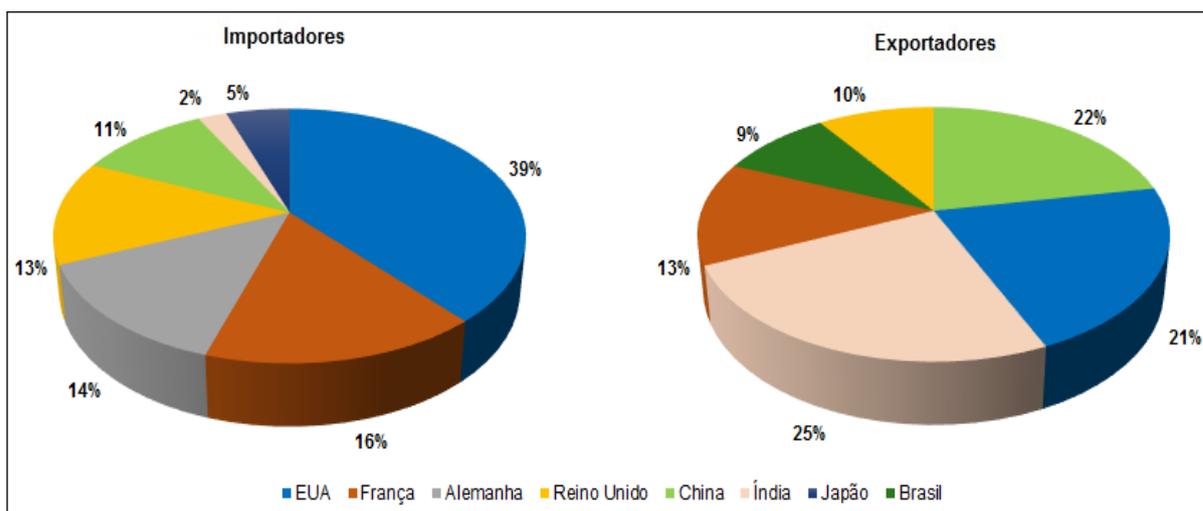
Atualmente, são conhecidos mais de 3.000 óleos essenciais provenientes de diferentes plantas, mas apenas 300 possuem importância comercial para as indústrias em geral (SADC, 2005; BAKKALI *et al.*, 2008; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). A Tabela 2 apresenta alguns desses óleos essenciais comercializados para as indústrias farmacêutica, cosmética, sanitária, alimentícia, entre outras.

**Tabela 2.** Principais óleos essenciais comercializados mundialmente.

<b>Natureza do óleo essencial</b>	<b>Espécie da qual é obtido</b>
Cânfora	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J. Presl.
Cedro	<i>Juniperus virginiana</i> L.; <i>J. ashei</i> Buchholz e <i>Chamaecyparis funebris</i> (Endl.) Franco
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e <i>C. nardus</i> (L.) Rendle
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L.
Cravo-da-índia	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. E L. M. Perry
Eucalipto (tipo cineol)	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>E. polybractea</i> R. T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.
Hortelã-pimenta	<i>Mentha x piperita</i> L.
Hortelão-verde (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L.
Laranja	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck
Lavanda	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric ex Loisel
Lima	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N. L. Burm.
Menta japonesa	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>piperascens</i> Malinv. Ex Holmes
Patchouli	<i>Pogostemon cablin</i> (Blanco) Benth.
Sassafrás	<i>Cinnamomum micranthum</i> (Hayata) Hayata
Toranja	<i>Citrus paradisi</i> Macfady

Fonte: Adaptado de BIZZO; HOVELL; REZENDE (2009).

Além disso, o mercado mundial de óleos essenciais tem se desenvolvido ao longo das últimas décadas (SADC, 2005). Conforme indicado na Figura 3, os seis maiores importadores de óleos essenciais, entre 2013 e 2015, foram: Estados Unidos (39%), França (16%), Alemanha (14%), Reino Unido (13%), China (11%), Japão (5%) e Índia (2%). Segundo dados do UNDATA (*United Nations Statistics Division*, 2017), esses países importaram valores totais de óleos essenciais próximos a 6,6 bilhões de dólares nesse período.



**Figura 3.** Principais nações importadoras e exportadoras de óleos essenciais entre 2013 e 2015. Fonte: Adaptado de UNDATA (2017).

As exportações, nesse período, corresponderam à 7,6 bilhões de dólares (UNDATA, 2017). Conforme observa-se na Figura 3, a Índia caracterizou-se como o maior país exportador de óleos essenciais. O Brasil, nesse período, situou-se entre os seis principais exportadores, contribuindo principalmente para a produção de óleos essenciais cítricos, produzidos a partir de subprodutos da indústria de sucos (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; UNDATA, 2017).

Os óleos voláteis brasileiros são aplicados, principalmente, no mercado interno de cosméticos, produtos químicos e farmacêuticos (ALMEIDA, 2016). Dentro desse contexto, o mercado nacional de aromas, sabores e fragrâncias (principal consumidor dos óleos essenciais brasileiros) movimentou 1,2 bilhões de dólares em 2012 (BAIN COMPANY, 2014). Além disso, segundo a mesma fonte, esse mercado apresenta perspectivas de crescimento anual médio de 5,2% até 2022.

Ressalta-se, ainda, que o mercado nacional de óleos essenciais apresenta grande potencial de produção devido, principalmente, à biodiversidade brasileira. Estudos de desenvolvimento de técnicas de extração e domesticação de espécies exóticas podem impulsionar esse cenário (APTA, 2005; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). Como exemplo, o Brasil apresenta potencial de atuação como exportador de óleos essenciais de culturas nas quais já é competitivo, como o cravo, em que a produção brasileira dessa matriz é a terceira maior do mundo (BAIN COMPANY, 2014).

### 3.2.4. Óleos essenciais de eucalipto

Os óleos essenciais de eucalipto presentes nas folhas estão relacionados com o metabolismo secundário do vegetal, proporcionando-lhe adaptação às condições do meio em que vive (VITTI; BRITO, 2003; MOCHI, 2005; GONÇALVES *et al.*, 2014). Esses óleos são classificados em três categorias, conforme seu uso e composição: medicinal, industrial ou perfumaria (PEARSON, 1993; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). O óleo volátil de eucalipto medicinal é composto acima de 70% do terpeno 1,8-cineol, também chamado de eucaliptol (PEARSON, 1993; ZINI, 2002; VITTI; BRITO, 2003; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; ITC, 2016a). O óleo essencial de eucalipto industrial é constituído, principalmente, por  $\alpha$ -felandreno e piperitona (PEARSON, 1993; ZINI, 2002; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). Já o óleo volátil para uso na perfumaria é composto de 60 a 85% pelo terpeno citronelal (ZINI, 2002; VITTI; BRITO, 2003; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; ALMEIDA, 2016). A Tabela 3 apresenta a composição, bem como o rendimento de extração de óleo essencial de diferentes espécies de eucalipto.

**Tabela 3.** Rendimento e composição do óleo essencial de diferentes espécies de eucalipto.

Espécie	Rendimento (%)	Componente Majoritário	Teor Componente Majoritário (%)*	Referência
<i>E. alba</i>	0,22**	β-pineno	25,3	CIMANGA <i>et al.</i> (2002)
<i>E. astringens</i>	1,98±0,12 - 1,1±0,11	α-pineno	25,13 - 29,83	JEMÂA <i>et al.</i> (2012)
		1,8-cineol	25,91	
<i>E. camaldulensis</i>	0,57 - 1,52	α-pineno	17,75 - 22,52	CHENG <i>et al.</i> (2009); JEMÂA <i>et al.</i> (2012); SIRAMON; OHTANI; ICHIURA (2013); SLITI <i>et al.</i> (2015)
		1,8-cineol	19,24 - 20,62	
		o-cimeno	18,12	
		espatulenol	20,2	
<i>E. camaldulensis</i>	0,57 - 1,52	γ-terpineno	33,03 - 75,50	CHENG <i>et al.</i> (2009); JEMÂA <i>et al.</i> (2012); SIRAMON; OHTANI; ICHIURA (2013); SLITI <i>et al.</i> (2015)
		o-cimeno	18,12	
		espatulenol	20,2	
<i>E. cinerea</i>	2,48±0,09**	1,8-cineol	62,1 - 79,84	TOLOZA <i>et al.</i> (2006); LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. citriodora</i>	1,8-2,8	citronelal	76	ZINI (2002); TOLOZA <i>et al.</i> (2006)
<i>E. cloeziana</i>	0,75**	mirceno	31,82	ESTANISLAU <i>et al.</i> (2001)
<i>E. dalrympleana</i>	0,6**	α-pineno	26,2	DAGNE <i>et al.</i> (2000)
<i>E. deanei</i>	1,1**	1,8-cineol	41,6	DAGNE <i>et al.</i> (2000)
<i>E. deglupta</i>	0,15**	1,8-cineol	35,7	CIMANGA <i>et al.</i> (2002)
<i>E. delegatensis</i>	0,6**	α-pineno	28,3	DAGNE <i>et al.</i> (2000)
<i>E. dunnii</i>	1,2-2,1	1,8-cineol	48,48	ZINI (2002); LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. globulus</i>	1,1-2,7**	1,8-cineol	44,3 - 76,66	SILVESTRE <i>et al.</i> (1997); DAGNE <i>et al.</i> (2000); CIMANGA <i>et al.</i> (2002); LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. grandis</i>	3,01***	1,8-cineol	19,77	SU <i>et al.</i> (2006)
<i>E. grandis x E. camaldulensis</i>	0,54±0,04**	1,8-cineol	49,65	LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. grandis x E. tereticorni</i>	0,88±0,02**	1,8-cineol	63,04	LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. gunnii</i>	0,21±0,01**	1,8-cineol	17,95	LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. leucoxydon</i>	0,58±0,015 - 0,93±0,12	α-pineno	20,51 - 32,73	JEMÂA <i>et al.</i> (2012)
		1,8-cineol	14,09	
<i>E. lehmannii</i>	1,74±0,17 - 2,52±0,24	α-pineno	31,88	JEMÂA <i>et al.</i> (2012)
		1,8-cineol	34,56 - 54,55	
		canfeno	21,14	
<i>E. loxophleba ssp. lissophloia</i>	3,77	1,8-cineol	70,03	ZHAO; ZHANG (2014)
<i>E. microcorys</i>	2,5**	1,8-cineol	86,72	ESTANISLAU <i>et al.</i> (2001)
<i>E. nitens</i>	1,4**	1,8-cineol	54,7	DAGNE <i>et al.</i> (2000)
<i>E. propinqua</i>	0,65**	1,8-cineol	32,4	CIMANGA <i>et al.</i> (2002)

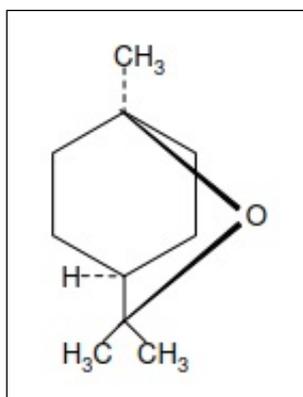
Espécie	Rendimento (%)	Componente Majoritário	Teor Componente Majoritário (%)*	Referência
<i>E. robusta</i>	0,13 - 0,4**	α-pineno	73	CIMANGA <i>et al.</i> (2002); SARTORELLI <i>et al.</i> (2007)
		p-cimeno	27,3	
<i>E. rudis</i>	0,73±0,03 - 2,09±0,22	1,8-cineol	19,87	JEMÂA <i>et al.</i> (2012); SLITI <i>et al.</i> (2015)
		o-cimeno	16,35 - 30,3	
		p-cimeno	19,77 - 20,49	
<i>E. saligna</i>	0,3 - 0,6	1,8-cineol	24,26 - 93,2	DAGNE <i>et al.</i> (2000); ESTANISLAU <i>et al.</i> (2001); CIMANGA <i>et al.</i> (2002); ZINI (2002); TOLOZA <i>et al.</i> (2006); SARTORELLI <i>et al.</i> (2007); LUCIA <i>et al.</i> (2008); BETT <i>et al.</i> (2016)
		α-pineno	45,1	
		p-cimeno	25,61 - 54,2	
<i>E. sideroxylon</i>	1,65±0,06**	1,8-cineol	91,27	LUCIA <i>et al.</i> (2008)
<i>E. tereticornis</i>	0,6**	1,8-cineol	37,5 - 42,7	DAGNE <i>et al.</i> (2000); TOLOZA <i>et al.</i> (2006)
<i>E. urophylla</i>	2,19	1,8 - cineol	34,5 - 58,34	DAGNE <i>et al.</i> (2000); CIMANGA <i>et al.</i> (2002); CHENG <i>et al.</i> (2009)
<i>E. viminalis</i>	1,46±0,05**	1,8-cineol	85,03	LUCIA <i>et al.</i> (2008)

Legenda: \*Porcentagem do constituinte majoritário em relação a composição total; \*\*Rendimento em base úmida. \*\*\*Rendimento em mL/100g de folhas frescas. Fonte: Elaborado pela autora.

De forma geral, na extração de óleo essencial de eucalipto, a literatura aponta uma variação de rendimento entre zero e 6% sobre a massa de folhas frescas (MILNER *et al.*, 1997). A composição do óleo, conforme indicado na Tabela 3, também apresenta variação de acordo com a espécie. Essas variações de rendimento e composição estão relacionadas com diferentes fatores, tais como: a idade da folha, as condições ambientais, o tipo de manejo florestal aplicado ao vegetal e as condições experimentais da extração (VITTI; BRITO, 2003; BHATTI *et al.*, 2007; SLITI *et al.*, 2015). Dentro desse contexto, Batish *et al.* (2006) observaram, para a espécie *Eucalyptus citriodora*, maiores rendimentos de óleo essencial e maiores quantidades de citronelal em folhas jovens e senescentes (caídas no chão e com coloração amarela) em relação às folhas adultas. Esse estudo também apontou a relação desses resultados com o estágio fisiológico da planta e o melhor desempenho das folhas jovens devido à maior taxa de atividade biosintética. Já Jemâa *et al.* (2012) obtiveram maiores rendimentos e quantidades de monoterpenos em óleo essencial de folhas de *Eucalyptus rudis*, *E. camaldulensis*, *E. leucoxyton*, *E. lehmani* e *E. astringens* colhidas no verão (estação do ano com maior temperatura e exposição a luz solar), o que indica a influência dessa estação do ano na síntese de terpenos. Silva, Brito e Silva Júnior

(2006) também observaram esse mesmo comportamento na obtenção de óleo volátil das espécies de eucalipto *E. camaldulensis*, *E. citriodora*, *E. dunnii*, *E. globulus*, *E. propinqua*, *E. tereticornis* e *E. viminalis*, indicando que a estação do ano com maior temperatura e sem deficiência de água pode favorecer o rendimento de óleo.

Além disso, conforme também está indicado na Tabela 3, estudos apontam que os óleos essenciais das espécies *E. globulus*, *E. saligna* e *E. urophylla* tendem a apresentar 1,8-cineol como componente majoritário. O 1,8-cineol, também chamado de eucaliptol, é um monoterpene oxigenado (ou monoterpeneoide), formado por uma cadeia com 10 átomos de carbono contendo oxigênio. O oxigênio presente, juntamente com a saturação química (nenhuma dupla ligação carbono-carbono), fornece estabilidade e reduz a reatividade química do composto, colaborando para a resistência à oxidação, à polimerização e à decomposição térmica desse composto químico, o que o diferencia de outros terpenos (BARTON, 1999). A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural plana do 1,8-cineol.



**Figura 4.** Fórmula estrutural plana do monoterpeneo 1,8-cineol, componente majoritário em óleos essenciais de diversas espécies de eucalipto. Fonte: MOCHI (2005).

A espécie *E. globulus* é reconhecida pelo alto teor de 1,8-cineol em seu óleo essencial, adquirindo destaque entre os óleos essenciais de eucalipto com classificação medicinal (SILVESTRE *et al.*, 1997; ZINI, 2002; VITTI; BRITO, 2003). A Tabela 4 indica as especificações recomendadas pela *International Standard Organization* (ISO) para os óleos essenciais ricos em 1,8-cineol.

**Tabela 4.** Especificações para o óleo essencial de eucalipto rico em 1,8-cineol.

<b>Características físico-química</b>	<b>ISO 770 - 1980</b>	<b>ISO 3065 - 1974</b>
Densidade relativa (20°C)	0,906 - 0,925	0,918 - 0,928
Índice de refração (20°C)	1,4590 - 1,4670	1,4580 - 1,4650
Rotação óptica (20°C)	0 a +10	-2 a +2
Solubilidade em etanol 70% v/v (20°C)	1 vol em 5 vols	1 vol em 3 vols
Teor de cineol	mínimo de 70%	entre 80 - 85%

Fonte: WAREN (1991), citado por VITTI; BRITO (2003).

### 3.2.4.1 Funcionalidade dos óleos essenciais de eucalipto

A funcionalidade e o odor característico dos óleos essenciais de eucalipto estão diretamente relacionados com o composto majoritário e com a combinação dos componentes presentes (FAO, 1955; ZINI, 2002; SLITI *et al.*, 2015). Desse modo, como já mencionado, os óleos essenciais de eucalipto são classificados para o uso em perfumaria, industrial ou medicinal. Os óleos essenciais de perfumaria, extraídos principalmente da espécie *E. citriodora* (ricos em citronelal e com odor de limão), são utilizados sobretudo pela indústria cosmética, sendo aplicados, por exemplo, em perfumes, produtos de limpeza e cremes dentais (BRAGA, 2002; VITTI; BRITO, 2003; MOCHI, 2005; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; ALMEIDA, 2016; ITC, 2016a). Os óleos essenciais de eucalipto para uso industrial (compostos por  $\alpha$ -felandreno e piperitona) são empregados em aromatizantes, desinfetantes, sabões industriais líquidos e solventes germicidas (ZINI, 2002; VITTI; BRITO, 2003; MOCHI, 2005). Já os óleos essenciais de eucalipto medicinal (ricos em 1,8-cineol), possuem uma gama de aplicações, sendo utilizados em produtos farmacêuticos, como expectorantes, além de possuírem ampla propriedade biológica, como anti-inflamatória, antialérgica e antisséptica (COPPEN, 1995; ZHAO; ZHANG, 2014).

Segundo Vitti e Brito (2003), a amplitude dos estudos sobre as espécies de eucalipto voltadas para a produção de óleo essencial ainda é pequena, com exceção da espécie *E. citriodora*, tornando-se interessante pesquisas com outras espécies para verificar o comportamento com relação à sobrevivência, crescimento, rendimento e qualidade do óleo. Adicionalmente, estudos abrangendo a ampliação da aplicação de óleos ricos em 1,8-cineol são importantes porque, além de aumentar o valor

agregado desse composto, também colaboram para: a aplicação de um composto químico ambientalmente correto que pode potencialmente substituir solventes degradadores da camada de ozônio (assunto em discussão no Protocolo de Kioto); a aplicação (como combustível) do resíduo de folhas de eucalipto da extração de óleos essenciais; e o combate ao efeito estufa através da potencialização do plantio de árvores de eucalipto que colaboram para o isolamento de gás carbônico (MOCHI, 2005).

#### 3.2.4.2 Mercado dos óleos essenciais de eucalipto

Apesar do número de espécies com capacidade de produção de óleo essencial ser elevado, somente em torno de 20 espécies de eucalipto têm sido exploradas comercialmente para a produção de óleos voláteis (COPPEN, 1995). Embora muitas espécies contenham compostos majoritários de interesse, como o 1,8-cineol, somente poucas apresentam a combinação de altos teores desse componente e elevados rendimentos de extração de óleo (ZINI, 2002).

Os óleos essenciais com classificação medicinal, devido à presença de 1,8-cineol, são os óleos de eucalipto com maior representatividade comercial, seguidos pelos óleos utilizados em perfumaria (VITTI; BRITO, 2003). A Tabela 5 apresenta as principais espécies de eucalipto exploradas comercialmente, juntamente com os principais países fornecedores.

**Tabela 5.** Espécies exploradas na produção de óleo essencial de eucalipto, sua principal aplicação e seus países fornecedores.

Classificação	Espécies	Países fornecedores
Medicinal	<i>E. globulus</i>	China, Portugal, Espanha, Índia, Brasil, Chile, Bolívia*, Uruguai*, Paraguai*
	<i>E. smithii</i>	África do Sul
	<i>E. polybractea</i>	Austrália
	<i>E. exserta</i>	China
	<i>E. radiata</i>	África do Sul*, Austrália*
	<i>E. dives</i>	Austrália*
Perfumaria	<i>E. camaldulensis</i>	Nepal*
	<i>E. citriodora</i>	China, Brasil, Índia
	<i>E. staigeriana</i>	Brasil

Legenda: \*países com pequena produção. Fonte: COPPEN (1995).

A espécie *E. globulus* é a mais explorada comercialmente para a produção de óleo essencial com aplicação medicinal. Já na produção de óleo essencial de perfumaria, a espécie *E. citriodora* é mais explorada do que a *E. staigeriana* (VITTI; BRITO, 2003). Esse cenário comercial ocorre tanto mundialmente, quanto em nível nacional (VITTI; BRITO, 2003; BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

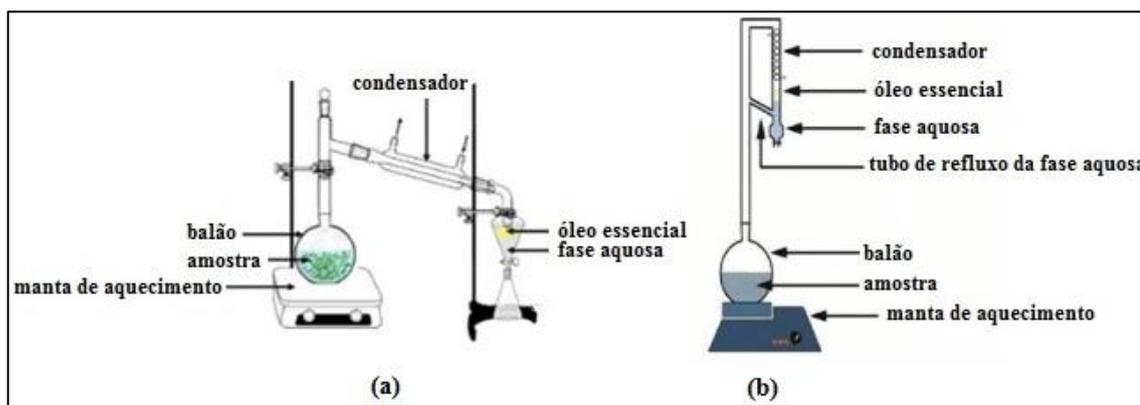
Segundo apontado por Mochi (2005), os maiores produtores mundiais de óleo essencial de eucalipto são China, Austrália, Espanha, Portugal e Brasil; já os maiores importadores são França, Estados Unidos, Suíça e Espanha. Ressalta-se ainda que países, como a China, cultivam as espécies de eucalipto tanto para a produção de óleos essenciais, quanto para a produção de madeira e outros produtos (ITC, 2016b). O Brasil, embora possua a segunda maior floresta global de eucalipto, não utiliza esse potencial para a produção de óleo essencial, cultivando suas espécies sobretudo para a produção de madeira e celulose. Deste modo, perde-se a oportunidade de alcançar maior destaque na produção de óleos essenciais e reduzir as importações brasileiras desse segmento (BAIN COMPANY, 2014).

### 3.3. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

#### 3.3.1. Extração convencional

Os óleos essenciais são tradicionalmente extraídos por hidrodestilação (HD) (BRAGA, 2002; FRANCISCO; SIVIK, 2002; ZINI, 2002; CHÁVEZ, 2007; BENDJERSI *et al.*, 2016). Esse método é o mais empregado comercialmente e consiste em manter a matriz vegetal em contato com água durante o seu aquecimento (TUREK; STINTZING, 2013). Na extração convencional, o vapor d'água gerado no aquecimento arrasta o óleo volátil da matriz vegetal, sendo que a mistura é direcionada até um condensador. Após o arrefecimento, por diferença de densidade e imiscibilidade, o óleo essencial condensado e a fase aquosa condensada (também chamada de hidrolato) são separados (BRAGA, 2002; ALMEIDA, 2016; AZAMBUJA, 2017).

A Figura 5 apresenta as duas principais configurações do aparato experimental utilizado na extração convencional. A primeira configuração consiste em acoplar um condensador de Liebig ao sistema, onde o óleo essencial arrastado pelo vapor é condensado e separado, posteriormente, em um funil de separação (KUSUMA; MAHFUD, 2016). Já o segundo aparato, consiste na utilização do aparelho de Clevenger, sistema que é o mais conhecido e empregado na extração de óleos essenciais (SANTOS *et al.*, 2004). Nessa configuração, o óleo essencial é arrastado pelo vapor, condensado e depositado na parte graduada do aparelho de Clevenger, sendo recolhido sem necessitar da etapa complementar de separação em funil (CHÁVEZ, 2007; AKISUE, 1986). Uma característica importante do aparelho de Clevenger é que ele permite o refluxo do solvente.



**Figura 5.** Configurações de aparato experimental utilizado na extração convencional de óleos essenciais. Legenda: (a) Aparato contendo condensador de Liebig; (b) Aparato contendo aparelho de Clevenger. Fonte: Adaptado de GOLMAKANI; MOAYYEDI (2015); KUSUMA; MAHFUD (2016).

Na extração tradicional, o aquecimento ocorre pelos fenômenos de transferência de calor por condução e convecção, resultando no aquecimento da superfície para o interior da matriz vegetal (GOLMAKANI *et al.*, 2017; KUSUMA; MAHFUD, 2016). Portanto, o método de extração convencional pode ocasionar o superaquecimento superficial da matriz, colaborando para a degradação de componentes voláteis do óleo essencial, como monoterpenos, além de apresentar longos tempos de extração, exigindo normalmente horas de processo (SAOUD; YUNUS; AZIZ, 2002; SAOUD *et al.*, 2003; GOLMAKANI *et al.*, 2017). Conforme apontado por Estanislau *et al.* (2001), na hidrodestilação de folhas de *Eucalyptus cloeziana*, *E. citriodora*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. microcorys* são necessários períodos de extração entre 4 e 5 horas. Já Cheng *et al.* (2009) indicaram que, na extração de óleo essencial de folhas de *E. camaldulensis* e *E. urophylla*, o intervalo de tempo necessário foi de 6 horas. O longo tempo de processamento, como exemplificado nos referidos estudos, é a principal desvantagem desse método.

### 3.3.2. Extração assistida por micro-ondas

Atualmente, visando superar as limitações inerentes ao método convencional de extração (HD) de óleos essenciais, tecnologias emergentes têm sido empregadas, tais como extração assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom e extração com fluido supercrítico. Por ser o foco deste trabalho, aborda-se com maior detalhamento a extração assistida por micro-ondas.

### 3.3.2.1 Fundamentos da extração assistida por micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas cuja frequência situa-se na faixa de 300 MHz a 300 GHz, correspondentes a comprimentos de ondas de 1 mm a 1 m (TADINI *et al.*, 2016). A radiação eletromagnética é uma energia não ionizante, ou seja, não afeta as ligações químicas e nem causa alterações moleculares devido à remoção de elétrons (LIEW *et al.*, 2016).

As radiações eletromagnéticas da energia micro-ondas são resultados da ação de dois campos perpendiculares: campo elétrico e campo magnético. As micro-ondas, particularmente, atuam nas moléculas do material exposto a elas por meio de dois mecanismos: rotação dipolar e condução iônica (LETELIER; BUDZINSKI; 1999). Esses mecanismos são responsáveis pelo aquecimento do material por meio da conversão da energia eletromagnética em calor. De acordo com Tadini *et al.* (2016), a rotação dipolar ocorre devido à aplicação de um campo elétrico que promove o alinhamento das moléculas com momento dipolo e, quando essas moléculas voltam ao estado desordenado, a energia que foi absorvida durante seu alinhamento é dissipada na forma de calor. Esse processo de alternância de alinhamento e relaxamento das moléculas ocorre milhares de vezes por segundo, gerando calor por atrito molecular. Já o mecanismo de condução iônica, segundo os mesmos autores, é gerado através do campo eletromagnético que promove a migração de íons que são atraídos pelos pólos de sinais opostos. A alternância dos pólos ocorre milhares de vezes por segundo, resultando na colisão dos íons entre si e com moléculas não ionizadas, gerando calor por fricção (LETELIER; BUDZINSKI; 1999; TADINI *et al.*, 2016). Desse modo, no aquecimento por micro-ondas, ou aquecimento dielétrico como também é conhecido, o calor é gerado uniformemente no interior da matriz, direcionando-se para a sua superfície.

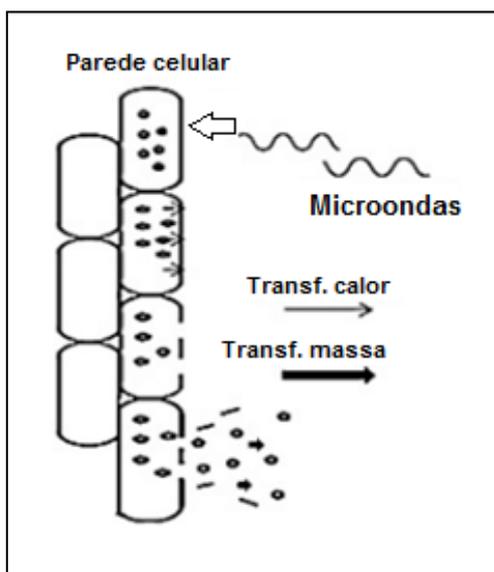
No aquecimento dielétrico, duas propriedades físicas do material exposto a essa radiação são importantes: a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e o fator de dissipação ( $\tan \delta$ ). A constante dielétrica corresponde à capacidade de uma molécula ser polarizada por um campo elétrico ou a capacidade da mesma absorver energia das micro-ondas (LETELLIER; BUDZINSKI; 1999; CAMEL; 2000; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA; 2007). O fator de dissipação ( $\tan \delta$ ), expresso pela Equação 3.1, representa a

eficiência do material em dissipar a energia eletromagnética convertida em calor (LETELLIER; BUDZINSKI; 1999; CAMEL; 2000; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA; 2007; TADINI; 2016).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.1)$$

onde,  $\epsilon''$  corresponde à perda dielétrica que indica a eficiência da conversão da energia das micro-ondas em calor e  $\epsilon'$  corresponde à constante dielétrica. Essas propriedades são fundamentais na eficiência do processo de extração assistida por micro-ondas, pois influenciam no aquecimento do solvente até o ponto de ebulição, contribuindo, ainda, para a ocorrência de uma extração por solvente a quente (LETELLIER; BUDZINSKI; 1999).

Na extração assistida por micro-ondas, a energia eletromagnética convertida em calor aumenta a temperatura interna das células da matriz, devido ao aquecimento e à evaporação da umidade presente, ocasionando o aumento da pressão interna, rompimento de membranas e liberação do óleo essencial (LETELLIER; BUDZINSKI; 1999; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA; 2007; CHEN; ZU; YANG; 2015; BENDJERSI *et al.*, 2016; LIEW *et al.*, 2016). A Figura 6 apresenta esquematicamente esse processo.



**Figura 6.** Esquematização do efeito das micro-ondas sobre a estrutura de matrizes vegetais. Fonte: Adaptado de LIEW *et al.* 2016.

Sendo assim, a tecnologia emergente de micro-ondas tem sido empregada não somente para a extração de óleos essenciais, mas também na extração de diversos componentes, tais como: pectinas, polifenóis, flavonóis, antocianinas e polissacarídeos (SAOUD; YUNUS; AZIZ; 2002; SAOUD *et al.*, 2003; KOSAR *et al.*, 2005; FERHAT *et al.*, 2006; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA; 2007; FARHAT *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2011; MARAN *et al.*, 2014; SEIXAS *et al.*, 2014; BOUKROUFA *et al.*, 2015; REYES-JURADO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016a; LIEW *et al.*, 2016 ). Quanto à aplicação específica da tecnologia de micro-ondas na extração de óleos essenciais, estudos apontam a utilização de diferentes matrizes como fonte desse substrato, tais como: casca de laranja, casca de limão, folhas de eucalipto, folhas de magnólia, folhas de manjerição e folhas de lúcia-lima (CHEN; ZU; YANG, 2015; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; FRANCO-VEGA *et al.*, 2016; KUSUMA; MAHFUD, 2016; LI *et al.*, 2016b; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

### 3.3.2.2 Fatores que influenciam a extração assistida por micro-ondas

Na extração de óleos essenciais assistida por micro-ondas, a potência do equipamento, o tempo de extração, a natureza do solvente, a razão entre sólido e solvente e a condição da matriz vegetal são importantes fatores que influenciam a eficiência do processo. Desse modo, a seguir, será apresentada uma discussão sobre esses fatores.

#### 3.3.2.2.1 Potência

A potência das micro-ondas é caracterizada como a força motriz que promove o rompimento da estrutura das membranas celulares da matriz vegetal para que o óleo essencial difunda e dissolva-se no solvente (KUSUMA; MAHFUD, 2017a). Esse fator está diretamente relacionado com o aumento da temperatura da matriz vegetal e o alcance do ponto de ebulição.

Desse modo, temperaturas elevadas contribuem para o aumento do rendimento e melhoram a eficiência de extração (WANG; WELLER, 2006). Contudo, temperaturas e potências mais altas também podem resultar na degradação de compostos termossensíveis, prejudicando a qualidade do óleo recuperado (WANG;

WELLER, 2006; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013). Sendo assim, a combinação de potências baixas ou moderadas com tempo de exposição mais longo pode ser mais eficiente, pois em níveis de potência menores, a ruptura da parede celular ocorre gradualmente e causa menores danos aos componentes da matriz vegetal (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007).

Alguns estudos de extração de óleos essenciais assistida por micro-ondas analisaram o efeito da potência na eficiência do processo. Kusuma e Mahfud (2017a) estudaram o efeito das potências 400 e 600 W no rendimento de óleos essenciais de patchouli, verificando que a potência de 600 W promove maior taxa de aumento de temperatura e maior rendimento de óleo essencial. Já, Chen, Zu e Yang (2015) analisaram o efeito das potências de 385, 543 a 700 W no rendimento de óleo essencial de folhas de magnólia, apontando que o processo de extração apresenta um limite de tolerância para o nível de potência e a utilização de potências abaixo ou acima do nível ideal (550W) pode ocasionar na diminuição do rendimento de óleo.

#### 3.3.2.2 Tempo

O tempo de extração é uma importante variável a ser estudada no processo de extração assistida por micro-ondas (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013). Essa variável tende a apresentar uma condição ideal, visto que tempos de extração muito curtos não promovem a extração completa do óleo essencial e tempos de extração longos podem causar a degradação dos constituintes do óleo (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; SUI *et al.*, 2012). Bustamante *et al.* (2016) avaliaram intervalos de tempo de extração entre 14 e 45 minutos na extração de óleo essencial de casca de diferentes cítricos, verificando que essa variável afetou significativamente o rendimento de óleo essencial e indicando que o tempo maior maximizou o rendimento.

Nos processos de extração assistida por micro-ondas há uma nova variável temporal denominada de tempo de indução. Trata-se do tempo necessário para atingir o ponto de ebulição do solvente de extração. Estudar como se comporta o tempo de indução no processo é importante porque, ao reduzi-lo, reduz-se também o tempo total de extração (GOLMAKANI *et al.*, 2017). Dentro desse cenário, Franco-Vega *et*

al. (2016) verificaram que o comportamento do tempo de indução na extração de óleo essencial de casca de laranja é influenciado pela potência utilizada e reduzi-lo é importante para diminuir os custos do processo.

### 3.3.2.2.3 Solvente

Na extração assistida por micro-ondas, a água caracteriza-se como o solvente tradicionalmente utilizado no processo. Contudo, existem alguns estudos que aplicaram outros solventes, tais como etanol e soluções iônicas. Desse modo, a escolha do solvente é um fator importante porque se deve selecionar um solvente com alto poder de extração e forte interação com a matriz e o analito (CAMEL, 2000; ESKILSSON; BJÖRKLUND, 2000; WANG; WELLER, 2006; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013). Além disso, diferentes solventes apresentam diferentes comportamentos diante da ação das ondas eletromagnéticas. Neste aspecto, torna-se fundamental verificar a constante dielétrica e os fatores de dissipação desse solvente. A Tabela 6 apresenta essas propriedades para diferentes solventes de extração.

**Tabela 6.** Constante dielétrica e fator de dissipação de alguns solventes utilizados na extração assistida por micro-ondas.

Solvente	Constante dielétrica, $\epsilon'^a$	Fator de dissipação $\tan\delta$ ( $\times 10^{-4}$ )
Acetona	20,7	5,555
Acetonitrila	37,5	-
Etanol	24,3	2,500
Hexano	1,89	6,400
Metanol	32,6	-
2-Propanol	19,9	6,700
Água	78,3	1,570
Acetato de etila	6,02	5,316

a: determinado a 20°C. Fonte: Adaptado de MANDAL; MOHAN; HEMALATHA (2007) e CHEMAT; CRAVOTTO (2013).

O grau de absorção das micro-ondas aumenta com o aumento da constante dielétrica e solventes polares podem absorver mais essa radiação do que solventes apolares (LI *et al.*, 2016b). Sendo assim, a maior constante dielétrica da água, juntamente com o menor fator de dissipação, indicam que esse solvente absorve mais energia das micro-ondas do que pode dissipar, resultando no seu rápido aquecimento e, por consequência, menor tempo de indução se comparado a outros solventes (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013; KUSUMA; MAHFUD, 2017a). Por outro lado, solventes apolares, como o hexano, não absorvem energia das micro-ondas e, por consequência, não se aquecem e não são adequados a processos de extração dessa natureza (WANG, WELLER, 2006; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013).

Portanto, devido às propriedades do solvente, a maioria dos estudos relacionados à extração de óleos essenciais assistida por micro-ondas utiliza a água como solvente de extração (GUNES; ALMA, 2010; XIOMARA; FERNANDO, 2012; HASHEMI-MOGHADDAM *et al.*, 2013; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; BUSTAMANTE *et al.*, 2016; GONZÁLEZ-RIVERA *et al.*, 2016; JEYARATNAM *et al.*, 2016; KUSUMA; MAHFUD, 2017a). No entanto, outros solventes polares e soluções iônicas compostas por cátions orgânicos e inorgânicos ou ânions orgânicos também podem ser empregados para tal finalidade (MA *et al.*, 2011; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013). Neste sentido, cita-se o trabalho de Soud, Yunus e Aziz (2002) em que foi utilizado etanol na extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de eucalipto. Li *et al.* (2016b), por sua vez, utilizaram soluções iônicas (baseadas em cátions de 1-alquil-3-metilimidazólio, ânions simples de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, e ânions complexos de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>) para a extração de óleos essenciais dessa mesma matriz vegetal. Liu *et al.* (2011) também utilizaram líquidos iônicos baseados 1-alquil-3-metilimidazólio na extração de óleo essencial de alecrim.

#### 3.3.2.2.4 Razão sólido:solvente

A razão sólido:solvente é outro fator importante na extração assistida por micro-ondas. A adição de determinados volumes de solvente pode favorecer ou prejudicar a extração. Sendo assim, a literatura indica a utilização de um volume de solvente que permita a imersão completa da amostra (WANG; WELLER, 2006; MANDAL; MOHAN;

HEMALATHA, 2007). Neste aspecto, Chen, Zu e Yang (2015) analisaram razões de sólido:solvente de 1:10, 1:15 e 1:20 na extração de óleos essenciais de magnólia, observando que a maior quantidade de solvente favoreceu a sua permeabilidade na matriz vegetal, facilitando a dissolução do óleo essencial e, conseqüentemente, melhorando o rendimento da extração. Contudo, a literatura indica que a extração assistida por micro-ondas apresenta um limite aceitável de razão sólido:solvente, visto que a utilização de grandes volumes também pode ocasionar em baixos rendimentos devido ao aquecimento insuficiente do solvente (WANG; WELLER, 2006; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; KUSUMA; MAHFUD, 2017a). Além disso, a maior proporção entre sólido e solvente também requer maior potência e um intervalo de tempo maior para atingir o ponto de ebulição (XIAO; HAN; SHI, 2008).

Existem estudos, ainda, que abrangem a extração assistida por micro-ondas sem a utilização de qualquer solvente. Desse modo, as ondas eletromagnéticas interagem seletivamente com as moléculas de água presentes na matriz vegetal (água *in situ*), resultando no superaquecimento interno, ruptura da membrana celular e expulsão do óleo essencial (FILLY *et al.*, 2014; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; BENDJERSI *et al.*, 2016; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Navarrete, Mato e Cocero (2012) e Filly *et al.* (2014) não utilizaram solvente na extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais de alecrim e lavanda, respectivamente. Bayramoglu, Sahin e Sumnu (2008) e Kusuma e Mahfud (2016) também utilizaram essa prática em seus estudos. Neste caso, particularmente, os autores apenas umideceram a matriz vegetal antes do processo de extração. É importante mencionar que, na extração por micro-ondas livre de solvente, há o risco de ocorrer o aquecimento excessivo e queima da matriz vegetal (GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

#### 3.3.2.2.5 Matriz vegetal

Na extração assistida por micro-ondas, duas características da matriz vegetal são importantes: tamanho das partículas e teor de umidade. A redução do tamanho das partículas da amostra promove aumento da superfície de contato com o solvente durante a extração, maior absorção das ondas eletromagnéticas e aumento do

rendimento de óleo essencial extraído (CHEMAT; CRAVOTTO, 2013; FRANCO-VEGA *et al.*, 2016). Quanto ao teor de umidade, amostras úmidas permitem uma maior interação entre as ondas micro-ondas e as moléculas de água, resultando no rápido aquecimento, rompimento da parede celular e liberação do óleo essencial (LETELLIER; BUDZINSKI, 1999; CAMEL, 2000; CHÁVEZ, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013). Além disso, a exclusão da etapa de secagem permite uma considerável redução nos custos de processamento.

Dentro desse contexto, Franco-Vega *et al.* (2016) verificaram um melhor rendimento de extração com o uso de cascas de laranja em formato esférico do que laminar. Além disso, Kusuma e Mahfud (2017a) observaram maior rendimento de óleo essencial, utilizando folhas frescas cortadas em relação às folhas frescas intactas. Estes resultados vêm corroborar com o que foi mencionado no início desta seção sobre o efeito da granulometria da matriz sobre o rendimento do processo de extração assistida por micro-ondas.

### 3.3.2.3 Potencialidades e limitações da extração assistida por micro-ondas

As principais vantagens da extração assistida por micro-ondas estão relacionadas com o fato da transferência de calor ocorrer predominantemente pelo mecanismo de radiação, ao contrário da extração convencional que ocorre pelos mecanismos de condução e convecção. Na tecnologia micro-ondas, o calor é gerado dentro da matriz e seu aquecimento se torna volumétrico e uniforme, o oposto da extração convencional com aquecimento superficial (FERHAT *et al.*, 2006; GOLMAKANI *et al.*, 2017; TADINI *et al.*, 2016). Desse modo, na extração micro-ondas não ocorre o superaquecimento da superfície da matriz (FERHAT *et al.*; 2006; GOLMAKANI *et al.*, 2017). De acordo com Cerón-Salazar e Cardona-Alzate (2011) e Farhat *et al.* (2011) isso se justifica porque a extração com micro-ondas resulta na ruptura mais rápida das células e um dano estrutural menor na superfície vegetal. Além disso, o tempo de extração é reduzido devido à rápida transferência de energia e aos efeitos específicos das ondas eletromagnéticas na matriz vegetal e no solvente de extração (PHUTDHAWONG *et al.*, 2007; MARAN *et al.*, 2013; FRANCO-VEGA *et al.*, 2016; KUSUMA; MAHFUD; 2016; LIEW *et al.*, 2016).

Dentro deste cenário, Ferhat *et al.* (2006; 2007), Farhat *et al.* (2011), Sui *et al.* (2012), Golmakani e Moayyedi (2015) e Golmakani *et al.* (2017) indicaram a redução do tempo de extração de óleo essencial de horas, no método convencional, para minutos, no método por micro-ondas. Além disso, o rendimento obtido na extração por micro-ondas tende a se mostrar similar ou maior do que aquele obtido no método tradicional (FERHAT *et al.*, 2006; PHUTDHAWONG *et al.*, 2007; SUI *et al.*, 2012; BOUKROUFA *et al.*, 2015; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

A extração por micro-ondas também tende a não alterar algumas propriedades físicas do óleo, como densidade relativa e índice de refração (GOLMAKANI *et al.*, 2017). Essa tecnologia é vantajosa pela redução de custos devido ao menor consumo de energia (correlacionado com o menor tempo de extração) e conseqüentemente menor impacto ambiental (relacionado com a menor emissão de CO<sub>2</sub> para a geração de energia, por exemplo) (FARHAT *et al.*, 2011; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; BUSTAMANTE *et al.*, 2016; GOLMAKANI *et al.*, 2017). Sendo assim, a extração de óleos essenciais assistida por micro-ondas é um processo atrativo quando se trata de larga escala e de produção industrial (BUSTAMANTE *et al.*, 2016; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

No entanto, essa tecnologia também apresenta limitações. A utilização de potências mais altas na extração por micro-ondas favorece a degradação dos monoterpenos presentes no óleo. Neste aspecto, Hashemi-Moghaddam *et al.* (2013), avaliando a aplicação de potências de 300, 500, 700 e 900 W por 10 e 20 minutos na extração de óleo essencial de *Eucalyptus microtheca*, observaram a redução de monoterpenos do óleo quando foram utilizadas as maiores potências (700 e 900 W) e o maior tempo de extração (20 min). Contudo, esse mesmo estudo aponta um aumento do componente 1,8-cineol nessas condições. Gunes e Alma (2010) também verificaram o aumento do conteúdo de 1,8-cineol com o aumento da potência. Segundo Golmakani *et al.* (2017), a extração por micro-ondas permite a obtenção de um óleo essencial enriquecido com terpenos oxigenados, o que torna-se uma vantagem e não uma limitação da tecnologia. Desse modo, existem controvérsias quanto às desvantagens da extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais visto que o conteúdo de monoterpenos pode diminuir, entretanto o conteúdo de

terpenos oxigenados com caráter funcional, como o 1,8-cineol, pode aumentar (FERHAT *et al.*, 2006; CÉRON-SALAZAR; CARDONA-ALZATE, 2011; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; BUSTAMANTE *et al.*, 2016; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Outra desvantagem relevante da extração de óleos essenciais assistida por micro-ondas é o alto custo dos equipamentos. Contudo, como alternativa, são desenvolvidas adaptações através de modificações em fornos de micro-ondas domésticos (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004). Esse assunto será abordado mais detalhadamente na próxima seção referente aos equipamentos de micro-ondas.

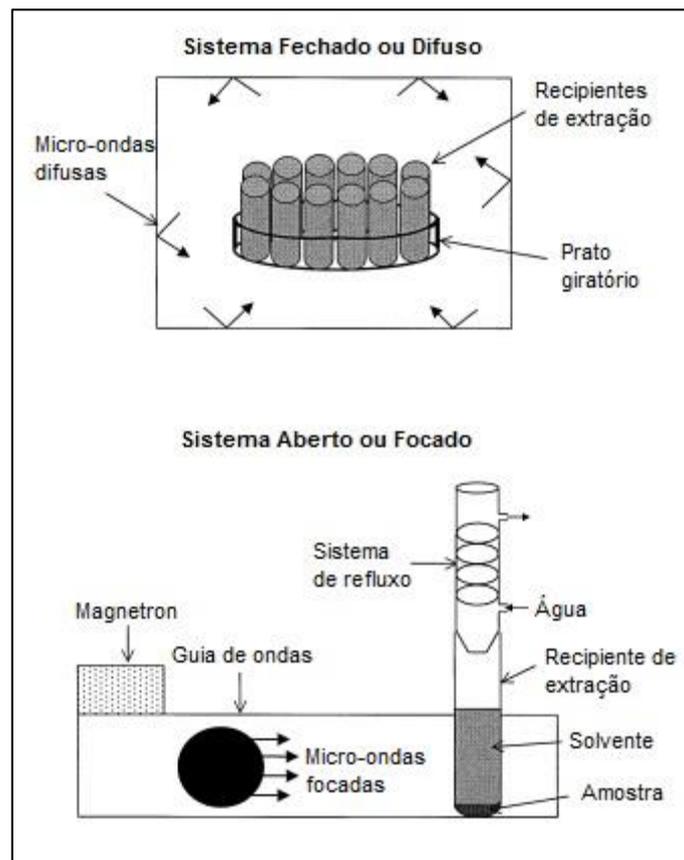
#### 3.3.2.4 Equipamentos

Existem diversas configurações de equipamentos aplicados para a extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais. Primeiramente, conforme indicado na Figura 7, aparelhos micro-ondas laboratoriais podem ser utilizados. Essa opção caracteriza-se recente, de alto custo e ainda em surgimento nos laboratórios. Esses aparelhos oferecem diversas maneiras de controlar o processo de extração, como controle de temperatura, pressão, potência e agitação (ESKILSSON; BJÖRKLUND, 2000).



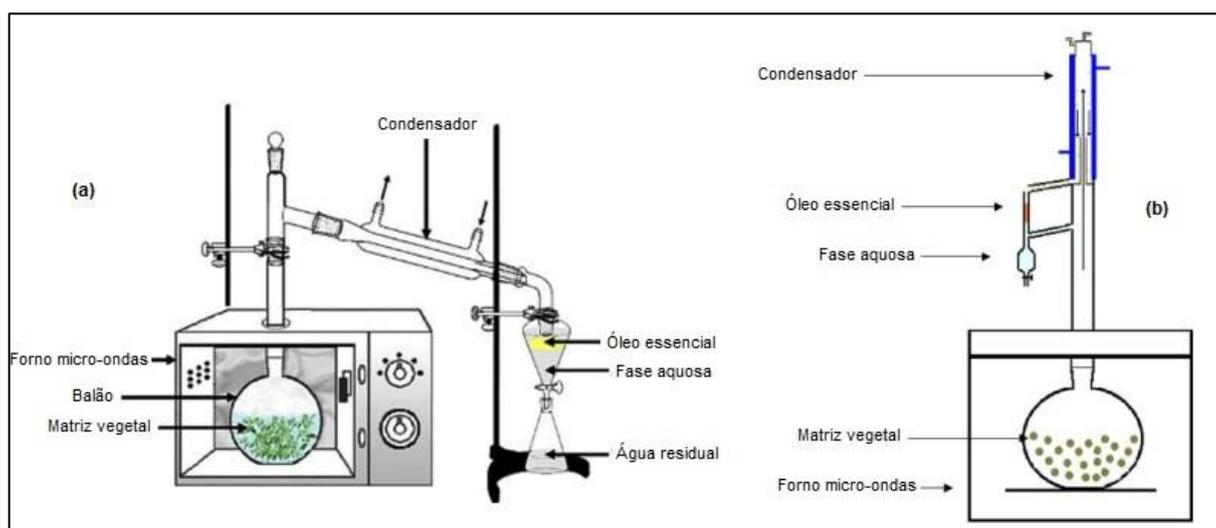
**Figura 7.** Principais equipamentos micro-ondas laboratoriais para a extração de óleos essenciais. Legenda: (a) Sistema de extração micro-ondas NEOS GR; (b) Sistema de extração micro-ondas NEOS. Fonte: Adaptado de FILLY *et al.* (2014), CHEMAT *et al.* (2015), RINALDI *et al.* (2015) e FRANCO-VEGA *et al.* (2016).

Além disso, os aparelhos micro-ondas utilizados na extração de óleos essenciais também podem ser classificados em sistemas micro-ondas fechado (ou difuso) e sistemas abertos (ou focados), conforme indicado na Figura 8 (CAMEL, 2000; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007). No sistema fechado, as radiações de micro-ondas são dispersas e não uniformes; sua configuração permite a extração simultânea de vários recipientes; e podem operar abaixo da pressão atmosférica. No sistema aberto, as radiações das micro-ondas são homogêneas, uniformes e restritas à área onde a amostra é exposta; e operam à pressão atmosférica (LETELLIER; BUDZINSKI, 1999; CAMEL, 2000; MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007). Os fornos micro-ondas domésticos são classificados como um sistema fechado com micro-ondas dispersas (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007).



**Figura 8.** Esquematização da classificação dos sistemas micro-ondas na extração de óleos essenciais. Fonte: Adaptado de CAMEL (2000).

Devido à desvantagem do alto custo desses equipamentos laboratoriais, frequentemente, no estudo da extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais são desenvolvidas adaptações, empregando fornos de micro-ondas doméstico modificados (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004). A Figura 9 apresenta as duas principais modificações aplicadas ao forno de micro-ondas para a extração de óleos essenciais. Essas modificações estão relacionadas com a adaptação do aparato experimental da extração convencional para a extração assistida por micro-ondas.

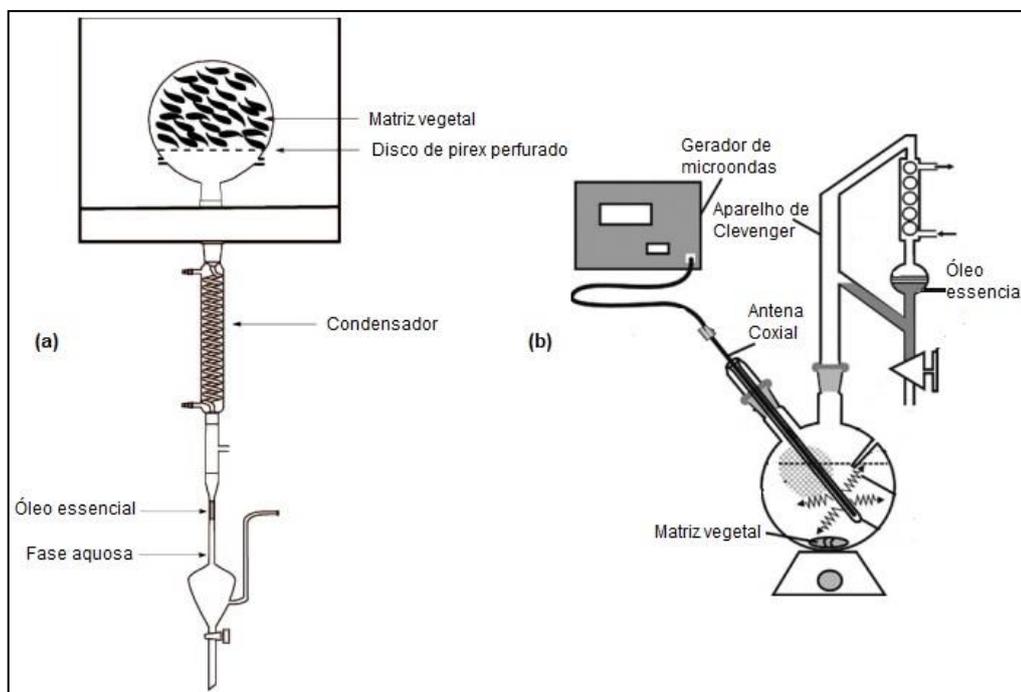


**Figura 9.** Modificações utilizadas em forno de micro-ondas doméstico para extração de óleos essenciais. Legenda: (a) hidrodestilação; (b) aparelho de Clevenger. Fonte: Adaptado de FERHAT *et al.* (2006) e KUSUMA; MAHFUD (2016).

A primeira modificação consiste em acoplar o condensador de Liebig (externo ao aparelho de micro-ondas) ao balão contendo a matriz vegetal (interno ao micro-ondas). A segunda modificação, por sua vez, consiste na utilização do aparelho de Clevenger, o qual permite o refluxo do solvente. Dentro desse contexto, Kusuma e Mahfud (2016; 2017a) utilizaram a primeira adaptação ao micro-ondas doméstico para a extração de óleos essenciais de patchouli e manjeriço. Essa modificação também foi aplicada por Gupta, Shah e Shrivastav (2013) na extração de óleo essencial de eucalipto. Kusuma e Mahfud (2017b), empregaram essa mesma modificação e adaptaram um compressor ao micro-ondas, para injetar ar e também analisar o processo de ar-hidrodestilação. O segundo método de modificação do aparelho micro-ondas doméstico é o mais aplicado para diferentes matrizes vegetais e na extração de diversos óleos essenciais. Dessa maneira, pesquisas apontam sua utilização na extração de óleos essenciais de casca de limão, casca de laranja, folhas de alecrim, folhas de orégano, folhas de eucalipto e casca de canela (BAYRAMOGLU; SAHIN; SUMNU, 2008; GUNES; ALMA, 2010; OLIVEIRO-VERBEL; NERIO; STASHENKO, 2010; SUI *et al.*, 2012; XIOMARA; FERNANDO, 2012; HASHEMI-MOGHADDAM *et al.*, 2013; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; FERHAT *et al.*, 2016; JEYARATNAM *et al.*, 2016).

Há, ainda, outros dois métodos de instrumentação na extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais: o método de hidrodifusão assistida por micro-ondas

por ação gravitacional e o método de hidrodestilação assistida por micro-ondas coaxial. A Figura 10 apresenta a esquematização desses dois métodos.



**Figura 10.** Esquematização da hidrodifusão assistida por micro-ondas por ação gravitacional (a) e hidrodestilação assistida por micro-ondas coaxial (b) de óleos essenciais.

Fonte: Adaptado de FLAMINI *et al.* (2007) e BOUSBIA *et al.* (2009).

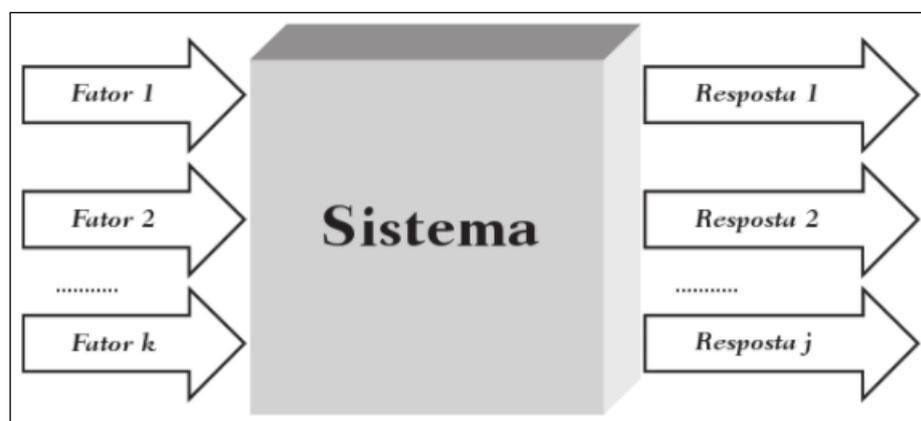
A metodologia de hidrodifusão assistida por micro-ondas por ação gravitacional consiste no aquecimento dielétrico da matriz vegetal (sem adição de solvente), permitindo que o vapor (gerado da água presente na matriz) arraste o óleo essencial até o condensador através do efeito da gravidade à pressão atmosférica (BOUSBIA *et al.*, 2009; ASBAHANI *et al.*, 2015). Essa tecnologia foi empregada na extração de óleo essencial de cascas de diferentes frutos cítricos (BOUSBIA *et al.*, 2009), tal como casca de laranja (BOUKROUFA *et al.*, 2015).

Já o método por hidrodestilação assistida por micro-ondas coaxial baseia-se no aquecimento dielétrico a partir da energia eletromagnética gerada através de uma antena coaxial (FLAMINI *et al.*, 2007; ASBAHANI *et al.*, 2015; GONZÁLEZ-RIVEIRA *et al.*, 2016). Essa metodologia foi aplicada na extração de óleo essencial de lavanda, alecrim, sálvia, cravo, sementes de funcho (GONZÁLEZ-RIVEIRA *et al.*, 2016) e folhas de louro (FLAMINI *et al.*, 2007).

### 3.4. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS FATORES DA EXTRAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A extração assistida por micro-ondas é uma tecnologia emergente e estudos para identificar quais fatores influenciam no processo tornam-se necessários para identificar as melhores condições do mesmo (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; BOUKRROUFA *et al.*, 2015). Adicionalmente, os óleos essenciais, em geral, estão presentes em baixos teores em diferentes matrizes vegetais e esse estudo torna-se imprescindível para cada cultura vegetal (REYES-JURADO *et al.*, 2015).

Sendo assim, a avaliação dos fatores do processo por micro-ondas consiste no desenvolvimento de um projeto fatorial ou experimental, analisando a atuação de diferentes fatores (por exemplo, tempo e razão sólido:solvente) em diferentes níveis (por exemplo, diferentes minutos de extração e diferentes quantidades de solvente em relação à matriz) sobre o sistema em estudo. Conforme é indicado na Figura 11, o sistema avaliado atua como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Desse modo, o objetivo do planejamento experimental é descobrir essa função, ou obter uma aproximação satisfatória para ela. Após, com o conhecimento desta função, pode-se identificar e explorar as melhores condições de operação do sistema (SILVA, 2008; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).



**Figura 11.** Representação de um sistema e como os diferentes fatores  $k$  afetam as diferentes respostas  $j$ . Fonte: BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS (2010).

Dentro desse contexto, o projeto fatorial  $2^k$  baseia-se em ensaiar cada um dos “ $k$ ” fatores estudados em apenas dois níveis (nível baixo e alto), objetivando

selecionar os fatores mais significativos (BARBETTA; REIS; BORNIA, 2010). Em essência, o estudo inicial com o projeto fatorial  $2^k$  permite o conhecimento do processo através da análise reduzida (somente dois níveis estudados), utilizando menores recursos. Nesse método, também se pode adicionar pontos centrais, ou seja, adicionar um nível intermediário aos níveis baixo e alto, a fim de conservar a linearidade dos efeitos provocados pelos fatores no experimento e estimar os erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos pelos fatores nas respostas (GÁLDAMEZ, 2002; MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

Nessa metodologia, a relação entre a variável de resposta e as variáveis de entrada pode ser expressa matematicamente. Por exemplo, para três fatores ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ), um modelo linear teria a forma dada pela Equação 3.2.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_1x_2 + \beta_5x_2x_3 + \beta_6x_1x_3 + \beta_7x_1x_2x_3 \quad (3.2)$$

onde  $\beta_0$  a  $\beta_7$  são coeficientes correspondentes aos efeitos dos fatores ou interações e  $y$  é a variável de resposta (LETELLIER *et al.*, 1999). Franco-Vega *et al.* (2016) aplicaram o projeto fatorial  $2^k$ , estudando o efeito das seguintes variáveis sobre o rendimento de extração de óleo essencial de casca de laranja: potência micro-ondas (360 e 540 W), teor de umidade (10 e 50%) e configuração da partícula (esfera ou lâmina). Outros estudos, utilizaram diretamente projetos fatoriais contendo mais níveis para cada fator. Thakker, Parikh e Desai (2016) avaliaram o rendimento de óleo essencial de palmarosa com relação a quatro fatores analisados em quatro níveis: quantidade de matriz vegetal (15, 25, 35 e 45 g), volume de água (300, 400, 500, 600 mL), potência micro-ondas (300, 450, 600 e 850 W) e tempo de extração (5, 10, 15 e 20 min). Já Chen *et al.* (2011) estudaram o processo de extração de óleo essencial livre de solvente da fruta chinesa *Schisandra chinensis*, verificando o efeito de quatro fatores contendo três níveis: potência micro-ondas (700, 800 e 900 W), tempo de extração (30, 45 e 60 min), diâmetro da partícula (0,85, 0,420, 0,25 mm) e proporção de água no pré-tratamento (30, 40 e 50%).

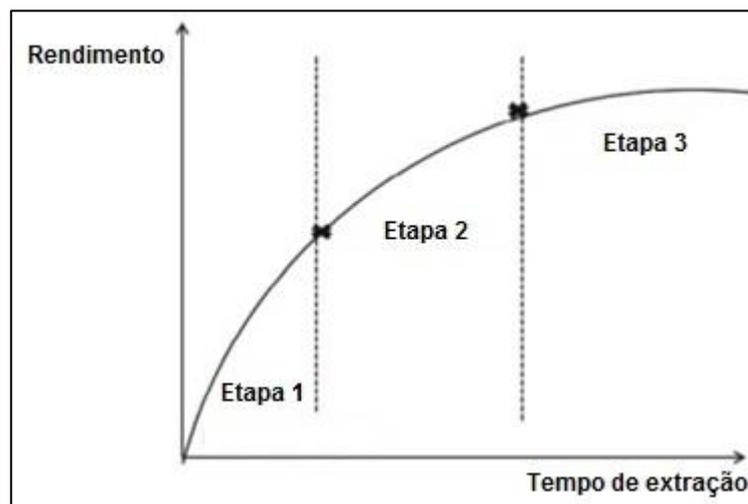
O planejamento fatorial contendo cinco níveis é outra metodologia. Esse planejamento, conforme a Equação 3.3, gera o modelo quadrático para dois fatores ( $x_1$  e  $x_2$ ).

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_1^2 + \beta_4x_2^2 + \beta_5x_1x_2 \quad (3.3)$$

onde  $\beta_0$  a  $\beta_5$  são coeficientes correspondentes aos efeitos dos fatores ou interações e  $y$  é a variável de resposta (LETELLIER *et al.*, 1999). Dentro desse cenário, a literatura apresenta escassos estudos referentes à extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de eucalipto. Somente o trabalho conduzido por Li *et al.* (2016b) foi encontrado, em que se estudou o processo de extração simultânea assistida por micro-ondas de ácido elágico, ácido gálico e óleo essencial de folhas de *Eucalyptus camaldulensis* avaliando diferentes concentrações de líquidos iônicos (0,25, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,5 M), razão sólido/solvente (20, 30, 40, 50 e 60 mg/L), tempo de extração (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min) e potência (700, 560, 385, 230 e 120 W). Esse estudo concluiu que a variação do tipo do líquido iônico e a razão sólido/solvente não afetaram significativamente o desempenho do processo de extração do óleo essencial. Entretanto o aumento da potência até 385 W e os tempos de extração entre 20 e 40 minutos aumentaram o rendimento de óleo essencial.

### 3.5. CINÉTICA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

A cinética do processo de extração de diferentes compostos, em geral, apresenta três etapas, como mostra a Figura 12.



**Figura 12.** Representação esquemática das etapas do processo de extração em um gráfico de rendimento *versus* tempo. Fonte: adaptado de CHEMAT; CRAVOTTO (2013).

A etapa 1 é caracterizada pelos fenômenos de solubilização e partição, em que o soluto de interesse é removido da superfície e das camadas mais externas da partícula. Na segunda fase, a resistência à transferência de massa começa a aparecer na interface sólido-líquido e ocorre a prevalência da transferência de massa por difusão. Na última etapa, o soluto se difunde no solvente de extração com taxa de extração menor até atingir o equilíbrio, marcado por um patamar no gráfico, indicando o fim do processo. (CHEMAT; CRAVOTTO, 2013; KUSUMA; MAHFUD, 2016).

No caso da extração de óleos essenciais, a taxa de remoção de soluto da matriz vegetal em cada etapa da extração é determinada pela fonte de energia utilizada (FRANCO-VEGA *et al.*, 2016). Na extração assistida por micro-ondas, esse comportamento cinético é comumente observado em apenas duas etapas: uma ascendente com um aumento no rendimento de óleo essencial extraído, sugerindo que o mesmo seja facilmente acessível pelo vapor; e outra etapa constante, representada por uma linha horizontal, indicando o final da extração (FARHAT *et al.*, 2011, 2009; GOLMAKANI; MOIAYYEDI, 2015). O método convencional de extração de óleos essenciais também apresenta essas duas etapas. Contudo, na extração convencional, a taxa de extração é menor porque, ao contrário do método de extração por micro-ondas, os fenômenos de transferência de massa e calor ocorrem em direção oposta (SUI *et al.*, 2012; GOLMAKANI; MOIAYYEDI, 2015). Esse comportamento na curva cinética contendo duas etapas foi observado e apontado em trabalhos de extração de óleo essencial por micro-ondas de diferentes matrizes, como casca de laranja, casca de limão e alecrim (FILLY *et al.*, 2014; GOLMAKANI; MOIAYYEDI, 2015; FRANCO-VEGA *et al.*, 2016).

### **3.5.1. Modelagem matemática**

O estudo cinético de extração abrange a identificação de modelos matemáticos que melhor representam esses fenômenos. A utilização de modelos cinéticos colabora para a compreensão do efeito dos diversos fatores sobre a taxa de extração (CHARPE; RATHOD, 2016). Adicionalmente, a análise cinética pelo ajuste dos modelos matemáticos desempenha uma função importante na indústria de extração de fitoconstituintes, se caracterizando uma ferramenta útil para a otimização de equipamentos, simulação, projeto e controle de processos, além de permitir uma

descrição teórica do processo e avaliação das constantes cinéticas (HARTATI; KURNIASARI; ANAS, 2015). A Tabela 7 apresenta os principais modelos cinéticos que podem descrever os fenômenos extração de óleos essenciais, sendo que cada um deles será discutido a seguir.

**Tabela 7.** Modelos matemáticos para a extração de óleos essenciais.

Modelo	Equação	Nº da Equação
Primeira Ordem	$\frac{dC_t}{dt} = k(C_s - C_t)$	(3.4)
Segunda Ordem	$\frac{dC_t}{dt} = k(C_s - C_t)^2$	(3.5)
Peleg	$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 t}$	(3.6)
Patricelli	$C_t = C_1(1 - \exp(-k_1 t)) + C_2(1 - \exp(-k_2 t))$	(3.7)

Fonte: Adaptado de KOUL *et al.* (2004); FARHAT *et al.* (2009); JOKIĆ *et al.* (2010); CHARPE; RATHOD (2016); KUSUMA; MAHFUD (2016; 2017a; 2017b); FUAD; KARIM (2017).

### 3.5.1.1 Modelo de primeira ordem

No modelo de primeira ordem, o óleo essencial removido por unidade de tempo é diretamente proporcional à concentração de óleo essencial na saturação ( $C_s$ ) (BABU; SINGH, 2009). A concentração na saturação é determinada pelo ajuste do modelo matemático e está relacionada com a capacidade de extração do método empregado. Quanto maior o valor apurado para  $C_s$ , maior é o rendimento final obtido de óleo essencial no processo.

No modelo de primeira ordem (Equação 3.4),  $k$  corresponde à constante da taxa de extração ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de extração (min) e  $C_t$  equivale à concentração de óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) extraído no tempo “ $t$ ”. Além disso, a Equação 3.4 pode ser integrada com a seguinte condição inicial:  $C_t = 0$  em  $t = 0$  conforme a Equação 3.8.

$$\int_0^{C_t} \frac{dC_t}{(C_s - C_t)} = \int_0^t k dt \quad (3.8)$$

A partir da Equação 3.8, obtém-se a Equação 3.9.

$$C_t = C_s(1 - e^{-kt}) \quad (3.9)$$

Adicionalmente, de acordo com a literatura, o modelo cinético de primeira ordem caracterizou-se ideal na representação da extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de lavanda (FARHAT *et al.*, 2009) e na representação da extração convencional de óleo essencial de capim limão (KOUL *et al.*, 2004).

### 3.5.1.2 Modelo de segunda ordem

O modelo de segunda ordem admite que a taxa de extração é proporcional ao a diferença quadrática entre as concentrações do óleo removido e do óleo essencial na saturação. Nesse modelo (Equação 3.5), a constante  $C_s$  ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) também é determinada pelo modelo matemático e apresenta o mesmo significado do modelo de primeira ordem (relacionado com a capacidade de extração),  $k$  corresponde à constante da taxa de extração ( $\text{g}_{\text{folhas secas}} \text{g}_{\text{óleo essencial}}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de extração (min) e  $C_t$  equivale à concentração de óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) extraído no tempo “ $t$ ”. A Equação 3.5 pode ser integrada de acordo com a Equação 3.10 conforme a seguinte condição inicial:  $C_t = 0$  em  $t = 0$ .

$$\int_0^{C_t} \frac{dC_t}{(C_s - C_t)^2} = \int_0^t k dt \quad (3.10)$$

Desse modo, a Equação 3.10 ainda pode ser convertida na forma não linear, como apresentado na Equação 3.11.

$$C_t = \frac{ktC_s^2}{1 + ktC_s} \quad (3.11)$$

Segundo a literatura, o modelo cinético de segunda ordem, ajustou-se adequadamente aos dados experimentais da extração de óleo essencial assistida por micro-ondas de matrizes vegetais como patchouli, sândalo e manjeriço (KUSUMA; MAHFUD, 2016; 2017a; 2017b).

### 3.5.1.3 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg é amplamente utilizado para descrever as curvas de sorção em secagem dos materiais, o qual relaciona o conteúdo de umidade com o tempo. Como o comportamento das curvas de extração de óleos essenciais (concentração de óleo essencial *versus* tempo) apresenta similaridade com as curvas de sorção, esse modelo matemático pode ser aplicado para descrever esse fenômeno. Deste modo, o modelo de Peleg foi estudado por Jokić *et al.* (2010) e Charpe e Rathod (2016) para representar a extração de polifenóis totais de soja moída e a extração de wedelolactona de folhas de *Eclipta alba*, respectivamente. Nesses estudos, reitera-se a semelhança existente entre as curvas de extração e as curvas de sorção. Até este momento, não foram identificados estudos na literatura em que o modelo de Peleg foi utilizado para explicar a extração de óleos essenciais.

Além disso, ressalta-se que o modelo de Peleg (Equação 3.6) pode ser rearranjado como apontado na Equação 3.12.

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (3.12)$$

onde,  $K_1$  corresponde à constante da taxa de Peleg ( $\text{min g}_{\text{folhas secas}} \text{g}_{\text{óleo essencial}}^{-1}$ ) e está relacionado com a taxa de extração no início do processo. A constante  $K_2$  equivale à capacidade de Peleg ( $\text{g}_{\text{folhas secas}} \text{g}_{\text{óleo essencial}}^{-1}$ ) e está relacionada com o rendimento máximo de extração quando  $t \rightarrow \infty$ . Além disso,  $C_t$  corresponde à concentração de óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{matriz seca}}^{-1}$ ) no tempo “ $t$ ” e  $t$  equivale ao tempo de extração (min).

### 3.5.1.4 Modelo de Patricelli

O modelo matemático de Patricelli explica o processo de extração em duas etapas: lavagem e difusão. A fase de lavagem abrange a extração do óleo presente nas camadas mais superficiais da matriz e a etapa de difusão se refere à extração do óleo presente nas camadas mais internas por meio da difusão do solvente até o soluto na matriz vegetal (XI; HE; YAN, 2015). Esse modelo foi aplicado por Fuad e Karim (2017) no estudo da extração assistida por ultrassom de óleo de sementes de

*Calophyllum inophyllum*. Até este momento, também não foram identificados estudos na literatura em que o modelo de Patricelli foi utilizado para explicar a extração de óleos essenciais.

No modelo de Patricelli (Equação 3.7),  $C_1$  corresponde à concentração do óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) no equilíbrio para a etapa de lavagem,  $C_2$  é a concentração de óleo ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) no equilíbrio para a etapa de difusão,  $k_1$  equivale ao coeficiente de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ) para a fase de lavagem e  $k_2$  é o coeficiente de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ) para a fase de difusão. Além disso,  $C_t$  equivale à concentração de óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo essencial}} \text{g}_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) no tempo “ $t$ ” e  $t$  corresponde ao tempo de extração (min).

## **CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para alcançar os objetivos delineados para este trabalho. Tal metodologia foi estruturada em quatro etapas: (i) desenvolvimento do aparato experimental para a extração assistida por micro-ondas; (ii) realização de ensaios preliminares; (iii) estudo dos efeitos dos fatores da extração assistida por micro-ondas e (iv) estudo da cinética de extração do óleo essencial de eucalipto.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### **4.1. DESENVOLVIMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL**

#### **4.1.1. Adaptação do forno de micro-ondas doméstico**

O aparato utilizado na extração assistida por micro-ondas foi desenvolvido a partir de adaptações realizadas em um forno de micro-ondas doméstico da marca Consul (modelo CMS30ABHNA) de 25 L, com frequência 2.450 MHz e potência máxima de 1.700 W. As medidas da cavidade interna eram as seguintes: altura 20,5 cm, largura 33 cm e profundidade 33 cm. Conforme pode ser observado na Figura 13, o forno de micro-ondas foi modificado através de uma perfuração no centro da parede superior da sua cavidade para acoplar uma junta cônica e um balão de fundo de redondo de 1.000 mL no ponto central da cavidade, localização na qual ocorre maior incidência de radiação micro-ondas (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004). Um aparelho de Clevenger, que permite a separação do óleo e o refluxo da água condensada, juntamente com um condensador de bolas foi adaptado ao sistema (CHÁVEZ, 2007). A perfuração foi vedada com uma placa e fita de PTFE (Politetrafluoretileno) para evitar qualquer perda de radiação (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; KUSUMA, MAHFUD, 2016).



**Figura 13.** Adaptação do forno doméstico de micro-ondas para a extração de óleo essencial.

#### **4.1.2. Calibração do forno de micro-ondas**

A calibração do forno de micro-ondas foi realizada para investigar a relação entre a potência disponível e a potência nominal, visto que o equipamento tende a perder potência com o tempo de uso (MESQUITA, 2014). Conforme mostra a Figura 14, foi acoplado à junta cônica uma junta de três vias e um condensador de Liebig, por onde circulava água com fluido de troca térmica. No balão, adicionaram-se, aproximadamente, 300 mL de água destilada e foi realizado seu aquecimento por 18 minutos nas potências: 510, 680, 850, 1.020, 1.190, 1.360, 1.530 e 1.700 W. A água foi utilizada como solvente devido as suas propriedades de maior constante dielétrica e menor fator de dissipação que promovem maior absorção de energia micro-ondas e rápido aquecimento (MANDAL; MOHAN; HEMALATHA, 2007; CHEMAT; CRAVOTTO, 2013; KUSUMA; MAHFUD, 2017a). Esse ensaio foi realizado em triplicata.



**Figura 14.** Adaptação do forno de micro-ondas para realização da etapa de calibração do equipamento.

O líquido condensado foi coletado em um béquer e pesado para cada potência testada. O cálculo da potência absorvida ( $Q$ ), em watts, foi realizado conforme a Equação 4.1:

$$Q = (m_{\text{inicial}} \cdot C_p \cdot \Delta T + m_{\text{cond.}} \cdot L_v) / \Delta t \quad (4.1)$$

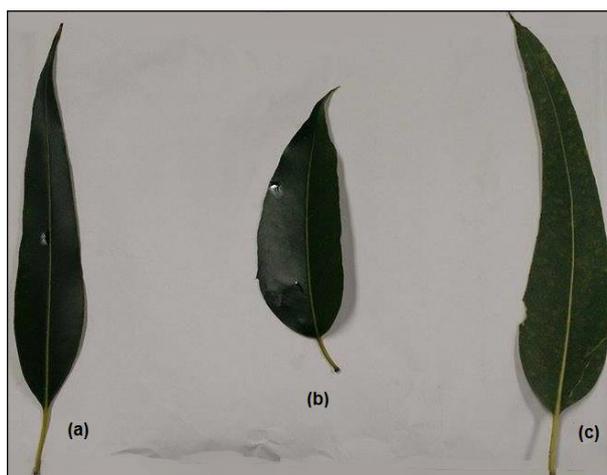
onde,  $m_{\text{inicial}}$  corresponde à massa inicial de água destilada adicionada ao balão (g),  $C_p$  é o calor específico médio da água à 21°C [4,1816 kJ/kg.K] (INCROPERA *et al.*, 2008),  $\Delta T$  é a variação da temperatura sofrida pela amostra,  $m_{\text{cond}}$  é a massa de condensado coletado no béquer (g),  $L_v$  é o calor latente de vaporização da água à 100°C [2.257,38 kJ/kg] (INCROPERA *et al.*, 2008) e  $\Delta t$  é o tempo de aquecimento da amostra (em segundos). Ao final dessa etapa, obteve-se o gráfico que mostra a relação entre a potência nominal utilizada e a potência absorvida pela amostra de água.

## 4.2. ENSAIOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares contemplaram a caracterização da matéria-prima, a determinação do rendimento de extração e os ensaios de comparação entre o rendimento de óleo extraído pelo método convencional com aquele obtido pelo método micro-ondas.

#### 4.2.1. Matéria-prima

Os subprodutos de folhas inteiras das espécies de *Eucalyptus saligna*, *E. urophylla* e a híbrida *E. urophylla x globulus* foram fornecidos pela empresa Celulose Riograndense, situada na cidade de Guaíba no estado do Rio Grande do Sul. Todas as espécies são originárias do município de Barra do Ribeiro (RS). A Figura 15 apresenta as folhas das diferentes espécies utilizadas neste estudo.



**Figura 15.** Folhas das espécies analisadas. Legenda: (a) *Eucalyptus saligna*; (b) *Eucalyptus urophylla*; (c) *Eucalyptus urophylla x globulus*.

As folhas inteiras foram armazenadas em sacos de polietileno à temperatura de  $-18\pm 2^{\circ}\text{C}$  (Electrolux, modelo H210, Brasil). Seguindo o procedimento descrito por Chemat e Cravotto (2013), Franco-Vega *et al.* (2016) e Kusuma e Mahfud (2017a; 2017b), as folhas de cada espécie foram trituradas separadamente em um mini processador (Arno, modelo MAGC, Brasil), por 40 segundos antes de cada análise, a fim de aumentar a superfície de contato. Além disso, de acordo Letellier e Budzinski (1999), Chemat e Cravotto (2013) e Bustamante *et al.* (2016), optou-se por não secar as folhas para evitar a perda de óleo essencial durante esse tratamento térmico, como medida de redução dos gastos energéticos e para que a própria umidade da matriz pudesse ser utilizada como um solvente (aquecendo, evaporando e gerando uma pressão interna na parede celular) durante o processo de extração.

Ressalta-se que na terceira etapa deste estudo, ou seja, na avaliação dos fatores influentes no processo, um segundo lote da espécie vegetal selecionada com maior teor de óleo essencial foi fornecido pela indústria de celulose. Sendo assim,

esses mesmos procedimentos de tratamento e armazenamento foram executados a fim de garantir a homogeneidade do lote.

#### 4.2.2. Análise de umidade da matriz vegetal

A determinação do teor de umidade da matriz vegetal é necessária para caracterizar essa matéria-prima e também para indicar o rendimento de óleo essencial em base seca. Para tanto, foram empregados dois métodos analíticos (perda por dessecação e destilação com tolueno) a fim de identificar a melhor metodologia. Os estudos encontrados na literatura, geralmente, não apontam o método analítico utilizado e a ocorrência de perda de compostos voláteis durante a execução da análise pode interferir nos resultados de umidade da matriz vegetal.

##### 4.2.2.1 Perda por dessecação

A análise de determinação de umidade por dessecação foi executada de acordo com a metodologia 012/IV do Instituto Adolf Lutz (2008). Baseia-se na evaporação da água presente na amostra e pesagem do resíduo não volatilizado. Assim, 2 g de folhas de eucalipto de cada espécie foram pesadas em cápsulas de porcelana em balança analítica (Marte, modelo AY220, Filipinas) e aquecidas em estufa (DeoLeo, DL-SED, Brasil) à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até peso constante. A análise foi realizada em triplicata e o teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 4.2.

$$\% \text{ Umidade} = N/m_{\text{inicial}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde,  $N$  equivale à perda de peso (g) e  $m_{\text{inicial}}$  corresponde à massa inicial da amostra (g).

##### 4.2.2.2 Destilação com tolueno

A análise de determinação de umidade por destilação com tolueno foi realizada conforme o método AOAC n° 986.21 (2012). Nessa metodologia, ocorre a destilação de um solvente orgânico não imiscível em água no qual é imerso o material a ser analisado, coletando-se o destilado em um tubo graduado (FSSAI, 2015).

Desse modo, aproximadamente, 10 g de folhas de eucalipto de cada espécie foram pesadas em balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, 100 mL de toluol (P.A., Synth), o suficiente para cobrir a amostra, foram adicionados ao balão (GOMES, 2003). Um aparelho de Dean & Stark foi acoplado ao balão, juntamente com um condensador de bolas. Após alcançar o ponto de ebulição do solvente, o sistema foi mantido em aquecimento por 90 minutos. Posteriormente, a leitura do volume de água presente nas folhas de eucalipto, arrastada pelo solvente, foi realizada através da escala volumétrica do aparelho. Por fim, converteu-se a leitura do volume em massa usando a massa específica da água (a 20 °C) de 1,0016 g/mL (INCROPERA *et al.*, 2008). O ensaio foi realizado em triplicata e o teor de umidade foi calculado a partir da Equação 4.3.

$$\% \text{ Umidade} = m_a/m \cdot 100 \quad (4.3)$$

em que,  $m_a$  equivale à massa de água (g) e  $m$  é a massa da amostra (g).

#### 4.2.3. Determinação do rendimento de extração

A avaliação do rendimento de extração de óleo essencial das três espécies vegetais foi realizada por meio do método convencional com aquecimento em manta elétrica, conforme o método 503/IV do Instituto Adolf Lutz (2008). Essa análise objetivou determinar qual espécie apresentava maior teor de óleo essencial e selecionar aquela que seguiria sendo estudada nos testes posteriores. Pesaram-se, aproximadamente, 200 g de folhas de cada espécie de eucalipto em balança semianalítica (Gehaka, modelo BK-6000, Brasil), adicionando-as em um balão de fundo redondo com 500 mL de água destilada, utilizando uma razão entre sólido e solvente de 1:2,5. Conforme mostrado na Figura 16, um aparelho de Clevenger foi adaptado ao sistema. Registrou-se o tempo necessário para alcançar o ponto de bolha da água e a extração foi mantida por 6 horas (CHENG *et al.*, 2009).



**Figura 16.** Sistema de extração convencional de óleo essencial com manta de aquecimento elétrica e aparelho de Clevenger.

O óleo essencial obtido foi recolhido, seco com sulfato de sódio anidro (P.A., Synth) e pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, Japão), sendo posteriormente armazenado em flaconete de âmbar à temperatura de  $4\pm 1^\circ\text{C}$ , conforme descrito por Santos *et al.* (2004). A análise foi realizada em duplicata para cada espécie vegetal. O rendimento de óleo essencial foi calculado por meio da Equação 4.4.

$$\%OE = m_{oe}/m \cdot 100 \quad (4.4)$$

onde,  $\%OE$  corresponde à porcentagem de teor de óleo essencial,  $m_{oe}$  é a massa de óleo essencial de eucalipto recolhido (g) e  $m$  é a massa de folhas de eucalipto em base seca (g).

#### 4.2.4. Estudo inicial de extração por micro-ondas

Um ensaio preliminar de extração assistida por micro-ondas foi realizado para comparar o rendimento de extração de óleo essencial obtido com essa tecnologia em relação à extração convencional. Desse modo, a espécie que apresentou maior rendimento de óleo volátil na extração tradicional (etapa anterior) foi utilizada na extração assistida por micro-ondas.

Nessa etapa, utilizou-se a mesma razão sólido:solvente empregada na hidrodestilação (1:2,5). Assim, aproximadamente, 100 g de folhas foram adicionadas em um balão de 1.000 mL com 250 mL de água destilada, sendo acoplado ao sistema do forno micro-ondas modificado indicado na Figura 13. Utilizou-se a potência média nominal de 850 W (50% da potência nominal do aparelho de 1.700 W) e tempo de extração total de 60 minutos, registrando-se visualmente o tempo necessário para que o solvente atingisse o ponto de bolha. O óleo essencial foi coletado através do aparelho de Clevenger, seco com sulfato de sódio anidro (P.A., Synth), pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, Japão) e armazenado em flaconete de âmbar à temperatura de  $4\pm 1^\circ\text{C}$  (SANTOS *et al.*, 2004). A análise foi realizada em duplicata e o rendimento de extração de óleo volátil foi calculado conforme a Equação 4.4.

Ressalta-se, ainda, que foi estipulado o tempo total de extração de 60 minutos, visto que tempos maiores já não tornariam o processo interessante em termos de redução de tempo. Adicionalmente, no desenvolvimento do aparato experimental para a extração assistida por micro-ondas, a mesma configuração de aparelhagem utilizada na calibração (Figura 14), ou seja, com o uso do condensador de Liebig ao invés do aparelho de Clevenger, também foi testada para a extração de óleo essencial. Contudo, encontraram-se restrições com essa configuração, tais como evaporação total do solvente e limitação do tempo de extração. Tais restrições foram eliminadas ao se empregar o aparelho de Clevenger acoplado ao micro-ondas, devido ao refluxo promovido por ele.

### 4.3. ESTUDO DOS EFEITOS DOS FATORES DA EXTRAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A etapa seguinte do estudo consistiu na avaliação dos efeitos dos fatores na extração assistida por micro-ondas para a espécie vegetal selecionada na etapa anterior, ou seja, aquela que apresentou maior rendimento de óleo essencial frente às outras espécies. Para tanto, um segundo lote do subproduto da matriz foi coletado na indústria de celulose. Novamente, os mesmos procedimentos descritos nos ensaios preliminares de tratamento, armazenamento e análise de umidade por destilação com tolueno da amostra foram executados, inclusive para confirmar a hipótese de que as características desse lote não eram sensivelmente diferentes do lote utilizado nas

etapas anteriores. Nessa fase, objetivou-se conhecer melhor o processo emergente e determinar as melhores condições de operação no que se refere às variáveis razão sólido:solvente, potência do micro-ondas e tempo de extração total.

### 4.3.1. Planejamento experimental

Um planejamento fatorial  $2^3$  com repetição no ponto central foi realizado. O efeito das variáveis operacionais selecionadas (razão sólido:solvente, potência do micro-ondas e tempo de extração total) foi avaliado na variável de resposta, qual seja, rendimento de extração de óleo essencial. Testes prévios foram realizados a fim de determinar os níveis de estudo para cada variável, os quais revelaram limitações na utilização da adaptação do forno micro-ondas e impediram a inserção de mais níveis para cada variável analisada. A Tabela 8 apresenta o planejamento experimental utilizado.

**Tabela 8.** Planejamento experimental  $2^3$  com repetição no ponto central utilizado na extração assistida por micro-ondas.

Variáveis Analisadas	Níveis Analisados		
	-1	0	+1
Potência (W)	680	850	1.020
Razão sólido:solvente	1:1	1:1,5	1:2
Tempo (min)	20	40	60

Utilizou-se o software Statística® 10 (StatSoft, Inc., 2011) para realizar o teste análise de variância (ANOVA), com um nível de significância de 5%, para avaliar as diferenças estatísticas entre os diferentes tratamentos estudados. Um modelo de regressão linear e com interação entre fatores, representado pela Equação 4.5, foi ajustado aos dados experimentais. Nesse modelo,  $y$  representa a variável de resposta estimada pelo modelo,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são as variáveis analisadas (razão sólido:solvente, potência e tempo de extração total) e  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $\beta_5$ ,  $\beta_6$  e  $\beta_7$  são os coeficientes de ajuste do modelo.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1 x_2 + \beta_5 x_1 x_3 + \beta_6 x_2 x_3 + \beta_7 x_1 x_2 x_3 \quad (4.5)$$

O ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliado através do teste do valor F e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Posteriormente, os gráficos de superfície de resposta foram gerados para apontar as condições ideais do processo.

Além disso, os mesmos procedimentos para o tratamento do óleo essencial foram adotados nesta etapa, ou seja, para cada análise do planejamento experimental, o óleo obtido foi seco com sulfato de sódio anidro (P.A., Synth), pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, Japão) e armazenado em flaconete de âmbar à temperatura de  $4 \pm 1^\circ\text{C}$  (SANTOS *et al.*, 2004).

#### **4.4. ANÁLISE CINÉTICA DA EXTRAÇÃO**

A etapa final deste trabalho consistiu na análise cinética, a qual foi realizada para a extração assistida por micro-ondas e para a extração convencional de óleo essencial das folhas do segundo lote obtido para a espécie vegetal previamente selecionada. Além disso, essa fase também teve como objetivo a obtenção do modelo cinético que melhor descreveu o comportamento observado experimentalmente, a análise de perfil de temperatura, análise energética e a discussão dos impactos ambientais das duas metodologias de extração.

##### **4.4.1. Cinética da extração assistida por micro-ondas**

Para o estudo da cinética da extração pelo método de micro-ondas, o mesmo sistema do equipamento modificado indicado na Figura 13 foi empregado. Utilizaram-se as condições ideais de potência e a razão sólido:solvente verificadas na etapa anterior de estudo dos efeitos dos fatores do processo micro-ondas. Assim, aproximadamente, 125 g de folhas trituradas foram adicionadas em um balão de 1.000 mL com 250 mL de água destilada (razão 1:2) e a extração foi realizada à 680 W. Os ensaios de extração foram realizados de forma destrutiva, ou seja, foi empregado uma amostra para cada ponto de coleta. O óleo essencial foi coletado em diferentes intervalos de tempo até a obtenção de rendimento constante. Desse modo, o óleo essencial foi coletado nos tempos de extração total: 14, 24, 34, 44, 60 e 80 minutos. O tempo para o solvente atingir o ponto de bolha foi registrado. O óleo foi seco com sulfato de sódio anidro (P.A., Synth), pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo

AY220, Japão) e armazenado em flaconete de âmbar à temperatura de  $4\pm 1^\circ\text{C}$  (SANTOS *et al.*, 2004). A análise foi realizada em duplicata e o rendimento de óleo essencial extraído foi calculado conforme a Equação 4.4.

#### 4.4.2. Cinética da extração convencional

Na cinética da extração pelo método convencional, utilizou-se a mesma razão sólido:solvente empregada no método de micro-ondas (1:2). Sendo assim, aproximadamente, 125 g de folhas trituradas foram adicionadas em um balão de fundo redondo com 250 mL de água destilada. O óleo essencial extraído também foi coletado em diferentes tempos e a extração foi realizada de forma destrutiva. A mesma configuração de aparelhagem representada na Figura 16 foi utilizada. Registrou-se o tempo necessário para alcançar o ponto de bolha da água e a coleta de óleo essencial foi realizada nos tempos de extração total de: 80, 140, 200, 260, 320 e 380 minutos. O óleo foi seco com sulfato de sódio anidro (P.A., Synth), pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, Japão) e armazenado em flaconete de âmbar à temperatura de  $4\pm 1^\circ\text{C}$  (SANTOS *et al.*, 2004). Esse estudo foi realizado em duplicata e o rendimento foi calculado conforme a Equação 4.4.

#### 4.4.3. Modelagem cinética

Um estudo de modelagem cinética da extração convencional e da extração assistida por micro-ondas foi realizado. Para isso, buscaram-se na literatura os modelos frequentemente citados em estudos que descrevem a cinética do processo de extração. Foram identificados e selecionados os seguintes modelos cinéticos: primeira ordem (Eq. 3.9), segunda ordem (Eq. 3.11), Peleg (Eq. 3.12) e Patricelli (Eq. 3.7). Esses modelos foram ajustados aos dados experimentais obtidos por meio das duas tecnologias de extração de óleos essenciais. Salienta-se que o modelo de Peleg é utilizado tipicamente para representar as curvas de umidade *versus* tempo. Contudo, devido à semelhança entre as curvas de cinética da extração de óleo essencial e as curvas de cinética de redução de umidade, aspectos destacados por Jokić *et al.* (2010) e Charpe e Rathod (2016), optou-se por utilizá-lo neste trabalho. O modelo de Patricelli, por sua vez, foi estudado por representar a extração de óleo vegetal e se basear nas etapas de lavagem e difusão (XI; HE; YAN, 2015; FUAD; KARIM, 2017).

Na literatura, não foram identificadas referências sobre o emprego destes dois modelos em estudos cinéticos da extração de óleos essenciais, o que de certa maneira confere ineditismo a esse trabalho.

Ressalta-se ainda que a qualidade de ajuste entre os dados experimentais e os modelos matemáticos foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Adicionalmente, a qualidade desse ajuste também foi analisada através do índice denominado raiz do erro quadrático médio (*Root mean square error – RMSE*). Esse índice é relevante para esse estudo pois avalia o desvio médio existente entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo, penalizando aqueles modelos que utilizam maior quantidade de parâmetros em seu equacionamento (JOKIĆ *et al.*, 2010; SILVA, 2013). A fórmula para a determinação do índice RMSE é apontada na Equação 4.6.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{pred,i} - C_{obs,i})^2}{n - p}} \quad (4.6)$$

onde,  $C_{pred}$  corresponde os valores preditos pelo modelo matemático,  $C_{obs}$  equivale aos valores experimentais,  $n$  é o número total de observações experimentais e  $p$  é o número de parâmetros do modelo matemático estudado. Quanto menor for o valor de RMSE, melhor é o desempenho do modelo matemático em representar aquele conjunto de dados experimentais.

#### 4.4.3.1 Modelo cinético de primeira ordem

O modelo cinético de primeira ordem foi aplicado conforme a Equação 3.9.

$$C_t = C_s(1 - e^{-kt}) \quad (3.9)$$

onde,  $k$  corresponde à constante da taxa de extração ( $\text{min}^{-1}$ ) para o modelo de primeira ordem,  $t$  é o tempo de extração efetiva (min),  $C_s$  é o valor da capacidade de extração ( $\text{g\óleo essencial gfolhas secas}^{-1}$ ) e  $C_t$  é a concentração de óleo essencial extraído ( $\text{g\óleo essencial gfolhas secas}^{-1}$ ) no tempo “ $t$ ”.

O software Matlab® (MathWorks Inc., EUA) foi utilizado para avaliar o ajuste não linear do modelo matemático aos dados experimentais e determinar os valores da constante de taxa de extração de primeira ordem ( $k$ ) e capacidade de extração ( $C_s$ ). Além disso, também se plotou o gráfico entre os dados experimentais e os dados preditos de concentração de óleo essencial extraído *versus* tempo.

#### 4.4.3.2 Modelo cinético de segunda ordem

O modelo cinético de segunda foi utilizado conforme a Equação 3.11.

$$C_t = \frac{ktC_s^2}{1 + ktC_s} \quad (3.11)$$

em que,  $k$  é a constante da taxa de segunda ordem ( $\text{gfolhas secas góleo essencial}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de extração efetiva (min),  $C_s$  é o valor da capacidade de extração ( $\text{góleo essencial gfolhas secas}^{-1}$ ) e  $C_t$  é a concentração de óleo essencial extraído ( $\text{góleo essencial gfolhas secas}^{-1}$ ) no tempo “ $t$ ”.

Sendo assim, o software Matlab® (MathWorks Inc., EUA) foi utilizado para avaliar o ajuste não linear do modelo matemático aos dados experimentais e determinar os valores da constante de taxa de extração de segunda ordem ( $k$ ) e capacidade de extração ( $C_s$ ). Além disso, também se plotou o gráfico entre os dados experimentais e os dados preditos de concentração de óleo essencial extraído *versus* tempo.

#### 4.4.3.3 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg adaptado para o processo de extração foi empregado de acordo com a Equação 3.12 (JOKIĆ *et al.*, 2010):

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (3.12)$$

onde,  $C_t$  corresponde à concentração de óleo essencial no tempo “ $t$ ” ( $\text{góleo essencial g matriz seca}^{-1}$ ),  $t$  equivale ao tempo de extração efetiva (min),  $K_1$  é a constante da taxa de Peleg ( $\text{min gfolhas secas góleo essencial}^{-1}$ ) e  $K_2$  é a constante da capacidade de Peleg ( $\text{gfolhas}$

secas  $g_{\text{óleo essencial}}^{-1}$ ). No modelo de Peleg,  $K_1$  está relacionado com a taxa de extração no início do processo e  $K_2$  com o rendimento máximo de extração quando  $t \rightarrow \infty$ . O software Matlab® (MathWorks Inc., EUA) foi utilizado para avaliar o ajuste não linear do modelo matemático aos dados experimentais e determinar os valores dos parâmetros do modelo ( $K_1$  e  $K_2$ ). Além disso, também se plotou o gráfico entre os dados experimentais e os dados preditos de concentração de óleo essencial extraído *versus* tempo.

#### 4.4.3.4 Modelo de Patricelli

O modelo de Patricelli foi empregado conforme descrito pela Equação 3.7.

$$C_t = C_1(1 - e^{-k_1 t}) + C_2(1 - e^{-k_2 t}) \quad (3.7)$$

onde,  $C_t$  equivale à concentração de óleo essencial no tempo “ $t$ ” ( $g_{\text{óleo essencial}} g_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ),  $t$  corresponde ao tempo de extração efetiva (min),  $C_1$  é a concentração do óleo no equilíbrio para a etapa de lavagem ( $g_{\text{óleo essencial}} g_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ),  $k_1$  equivale ao coeficiente de transferência de massa para a fase de lavagem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_2$  corresponde à concentração de óleo no equilíbrio para a etapa de difusão ( $g_{\text{óleo essencial}} g_{\text{folhas secas}}^{-1}$ ) e  $k_2$  é o coeficiente de transferência de massa para a fase de difusão ( $\text{min}^{-1}$ ).

O software Matlab® (MathWorks Inc., EUA) foi utilizado para avaliar o ajuste não linear do modelo matemático aos dados experimentais e determinar os valores dos parâmetros de ajuste desse modelo ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ). Além disso, o gráfico entre os dados experimentais e os dados preditos de concentração de óleo essencial extraído *versus* tempo também foi plotado.

#### 4.4.4. Perfil de temperatura

Para a análise do perfil de temperatura da extração assistida por micro-ondas e extração convencional, um termômetro infravermelho (ST-600) foi utilizado para monitorar a temperatura no centro do balão contendo a amostra (GOLMAKANI *et al.*, 2017). A temperatura foi medida em intervalos de tempo de 5 minutos até atingir o ponto de bolha do solvente e, após esse período, foi monitorada no tempo final de cada coleta. A análise foi realizada em duplicata.

#### 4.4.5. Análise energética e impacto ambiental

Na análise energética avaliou-se o consumo de energia elétrica da tecnologia de extração convencional e da tecnologia de extração assistida por micro-ondas de óleo essencial da espécie vegetal selecionada. A Equação 4.7 apresenta o cálculo para o consumo energético (kWh).

$$\text{Consumo energético} = \frac{Pt}{1.000} \quad (4.7)$$

onde,  $P$  corresponde à potência consumida no processo de extração (W) e  $t$  é o tempo de extração (em horas) (JEYARATNAM *et al.*, 2016). Para o cálculo, considerou-se o tempo total do processo, ou seja, a soma do tempo para atingir o ponto de bolha (tempo de indução) com o tempo de extração efetiva.

A partir do consumo de energia, foi estimada a emissão de CO<sub>2</sub> associada a cada processo. Desse modo, para o cálculo considerou-se que para a obtenção de 1 kWh de energia a partir de combustíveis fósseis, 800g de CO<sub>2</sub> são liberados para a atmosfera (FERHAT *et al.*, 2006).

Adicionalmente, o consumo de água para o resfriamento do sistema de condensação também foi estimado. Para o cálculo, multiplicou-se a vazão volumétrica de circulação de água no condensador pelo tempo total do processo. A vazão volumétrica de circulação de água no equipamento, por sua vez, foi obtida cronometrando-se o tempo necessário para a água na saída do condensador completar o volume de uma proveta de 500 mL. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

#### 4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados dos experimentos foram apresentados como a média dos valores mais ou menos o desvio padrão. Para a comparação das médias, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com um nível de significância de 5% para avaliar as diferenças estatísticas. Os dados foram analisados utilizando os softwares Excel® e Statística® 10 (StatSoft, Inc., 2011).

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados das quatro etapas deste estudo: (i) desenvolvimento do aparato experimental para a extração assistida por micro-ondas; (ii) ensaios preliminares; (iii) estudo dos efeitos dos fatores da extração assistida por micro-ondas e (iv) estudo da cinética de extração do óleo essencial de eucalipto. Os resultados serão discutidos com foco na comparação entre o método tradicional e o método emergente, finalizando com a avaliação do impacto energético e ambiental de ambos os processos.

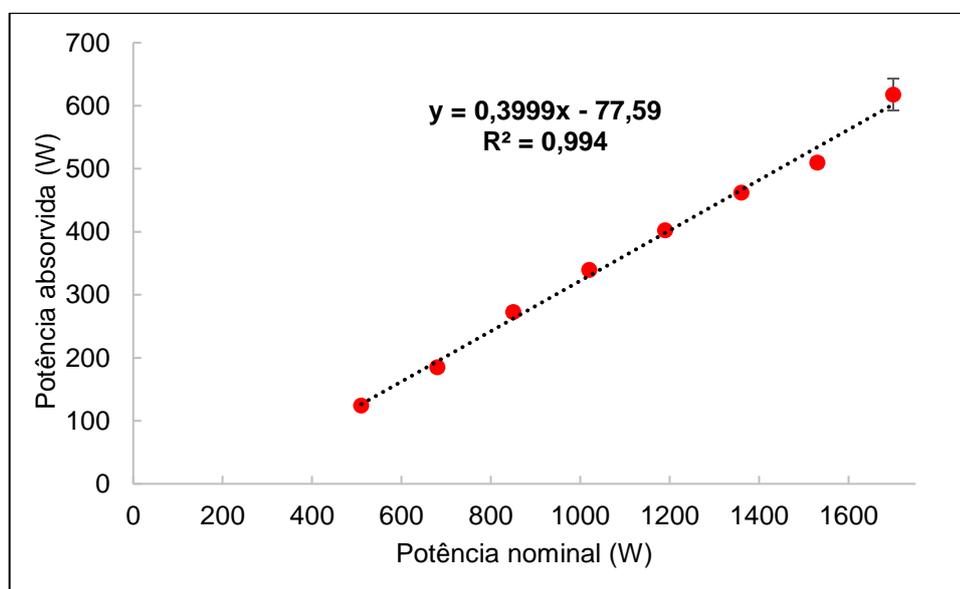
### 5.1. DESENVOLVIMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL

Na etapa de desenvolvimento do aparato experimental, foi realizada a calibração do forno de micro-ondas. A Tabela 9 indica os valores da potência absorvida para o intervalo da potência nominal testado, ou seja, entre 510 W e 1.700 W. Todos os valores de potências absorvidas, obtidos nos experimentos, apresentaram diferença significativa entre si (valor  $p < 0,05$ ). Além disso, os resultados indicaram que, em média, apenas 32% da potência nominal do aparelho foi absorvida pela água para cada ponto testado. A Figura 17 apresenta, ainda, a curva de calibração do equipamento ajustada por um modelo linear, tendo sido obtido um coeficiente de determinação equivalente a 0,994. Isto indica que o modelo linear foi satisfatório ao representar a relação entre a potência absorvida e a potência nominal do equipamento utilizado.

**Tabela 9.** Relação entre a potência nominal e a potência absorvida pela água no forno micro-ondas modificado.

Potência nominal(W)	Potência absorvida (W)	Razão Potência absorvida e Potência nominal (%)
1.700	618±25 <sup>a</sup>	36
1.530	510±8 <sup>b</sup>	33
1.360	462±1 <sup>c</sup>	34
1.190	403±1 <sup>d</sup>	34
1.020	340±2 <sup>e</sup>	33
850	273±7 <sup>f</sup>	32
680	185±7 <sup>g</sup>	27
510	124±1 <sup>h</sup>	24

Média mais ou menos o desvio padrão. Valores de médias com diferentes letras apresentam diferença significativa ao teste de Tukey com 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).



**Figura 17.** Curva de calibração do equipamento micro-ondas modificado.

Essa diferença entre a potência absorvida e a potência nominal, segundo Kingston e Jessie (1988) citado por Silva (2009), pode estar relacionada com a variação da corrente elétrica durante a calibração do forno ou com a perda de calor do próprio magnetron. De acordo com Tadini *et al.* (2016), no aquecimento micro-ondas também existem interações relacionadas com as características do magnetron e com o modo de propagação das ondas na cavidade do equipamento que podem influenciar na eficiência do aquecimento promovido pela potência utilizada. Desse modo, esses resultados demonstram a possibilidade de utilização de qualquer uma das potências testadas nas próximas etapas desse estudo, visto que a relação entre

a potência nominal e a potência absorvida manteve um comportamento linear e próximo de 32%.

## 5.2. ENSAIOS PRELIMINARES

### 5.2.1. Análise de umidade da matriz vegetal

A determinação do teor de umidade é necessária para indicar o rendimento de óleo essencial em base seca. O método analítico empregado na determinação do teor de umidade é um aspecto relevante pois pode indicar valores equivocados em função da perda de material volátil da matriz vegetal além de sua umidade. Sendo assim, a Tabela 10 aponta os resultados obtidos para os dois métodos analíticos testados: dessecação por estufa e destilação com tolueno.

**Tabela 10.** Resultados de teor de umidade para as espécies analisadas pelos métodos de dessecação e destilação com tolueno.

Método	Teor de Umidade (%)		
	<i>E. saligna</i>	<i>E. urophylla</i>	<i>E. urophylla</i> <i>x globulus</i>
Dessecação (estufa)	57,3±0,3 <sup>aB</sup>	70,4±0,1 <sup>aA</sup>	57,2±0,4 <sup>aB</sup>
Destilação (tolueno)	55±2 <sup>aB</sup>	66±2 <sup>bA</sup>	54±1 <sup>aB</sup>

Média mais ou menos o desvio padrão. Médias, seguidas de letras distintas, minúscula na comparação entre o método (mantendo fixo a espécie) e maiúscula na comparação entre espécies (mantendo fixo o método), apresentam diferença significativa ao teste de Tukey com 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

Na comparação entre os métodos de determinação de teor de umidade, a diferença na metodologia utilizada influenciou significativamente no resultado somente da espécie *E. urophylla*, apontando uma redução no teor de água quando utilizado o método em dessecação em estufa. De acordo com Ammon *et al.* (1985) e Braga (2002), o método de secagem em estufa pode ocasionar a perda de compostos voláteis devido à temperatura de aquecimento empregada, resultando na superestimação do teor de umidade. Desse modo, esses resultados apontam que o

método de destilação torna-se o mais adequado para matrizes contendo compostos voláteis por se basear na separação e quantificação somente da água no líquido condensado.

Na comparação entre as espécies estudadas, a espécie *E. urophylla* apresentou teor de umidade significativamente maior. Os resultados apontados na literatura para outras espécies de eucalipto, como *E. citriodora* e *E. dives*, são teores de umidade entre 50% e 60% (CASTRO *et al.*, 2008; BRUM, 2010). Desse modo, observa-se que esses resultados são semelhantes aos obtidos para a espécie *E. saligna* e *E. urophylla x globulus*. Contudo, apenas para a espécie *E. urophylla*, o teor de umidade obtido caracterizou-se distinto das outras espécies desse vegetal. Além disso, segundo ressaltado por Fabrowski (2002), a determinação da umidade no processo de extração de óleos essenciais é de extrema importância visto que se deve indicar os resultados de rendimento de óleo essencial com desconto do teor de água, ou seja, em base seca. Isto evita variações nos resultados de rendimento e a condução de interpretações distintas com relação aos mesmos.

### 5.2.2. Determinação do rendimento de extração

O rendimento na extração de óleo essencial das diferentes espécies de folhas de eucalipto analisadas, obtido pelo método tradicional de hidrodestilação, é mostrado na Tabela 11. Todos os resultados estão expressos em base seca, ou seja, correspondem à razão entre a massa de óleo essencial obtida e a massa de matéria seca utilizada nos experimentos. Todas as espécies apresentaram diferença significativa entre si.

**Tabela 11.** Rendimento de extração de óleo essencial das espécies analisadas pelo método convencional, expresso em percentual, comparando-os aos dados da literatura.

Espécie	Rendimento OE (%)			
	Neste estudo	Zini (2002)	Estanislau <i>et al.</i> (2001)	Cheng <i>et al.</i> (2009)
<i>E. saligna</i>	0,59±0,02 <sup>c</sup>	0,3 a 0,6	0,5	-
<i>E. urophylla</i>	0,70±0,01 <sup>b</sup>	-	-	2,19
<i>E. urophylla x globulus</i>	2,16±0,02 <sup>a</sup>	-	-	-

Média mais ou menos o desvio padrão. Valores de médias com diferentes letras apresentam diferença significativa ao teste de Tukey com 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

O rendimento da espécie *E. saligna* de 0,59±0,02% foi próximo dos valores encontrados por Zini (2002) (entre 0,3 e 0,6%) e por Estanislau *et al.* (2001) (0,5%). Para a espécie *E. urophylla*, Cheng *et al.* (2009) verificaram um rendimento de extração de óleo essencial de 2,19%, valor superior ao obtido neste estudo (0,70%). Essa variação pode estar relacionada com diferentes fatores, como a idade da folha, as condições ambientais, o tipo de manejo florestal e as condições experimentais da extração utilizadas (VITTI; BRITO, 2003; BHATTI *et al.*, 2007; SLITI *et al.*, 2015).

Para a espécie híbrida *E. urophylla x globulus*, a literatura não aponta nenhum dado de rendimento de extração de óleo essencial. Desse modo, para fins de comparação, a literatura indica que o rendimento (em base úmida) da espécie *E. globulus* varia entre 1,1 e 2,7% e que essa espécie já é estabelecida como uma fonte de óleo essencial medicinal (SILVESTRE *et al.*, 1997; DAGNE *et al.*, 2000; CIMANGA *et al.*, 2002; VITTI; BRITO, 2003; LUCIA *et al.*, 2008). Assim, conclui-se pela hipótese de que o cruzamento genético entre duas espécies com considerável teor de óleo, de certa maneira, aprimorou o teor de óleo essencial da espécie híbrida, sendo significativamente maior em relação às outras espécies estudadas. Em síntese, devido a seu maior teor de óleo, a espécie híbrida *E. urophylla x globulus* foi selecionada para seguir sendo estudada nas etapas posteriores deste trabalho.

### 5.2.3. Estudo inicial de extração micro-ondas

A espécie híbrida *E. urophylla x globulus*, escolhida pelo seu maior conteúdo de óleo, foi empregada na extração assistida por micro-ondas. Esta etapa objetivou

desenvolver um conhecimento inicial sobre o comportamento dessa matriz diante da extração com o método emergente. O resultado de rendimento através desse método é indicado na Tabela 12.

**Tabela 12.** Comparação do rendimento de óleo essencial e tempo de indução entre o método convencional e o método de extração assistida por micro-ondas para o primeiro lote da espécie *E. urophylla x globulus*.

	<b>Método de Extração</b>	
	<b>Convencional</b>	<b>Micro-ondas</b>
Rendimento (% OE)	2,16±0,02 <sup>a</sup>	1,47±0,01 <sup>b</sup>
Tempo de indução (min)	22±1 <sup>a</sup>	6,28±0,02 <sup>b</sup>

Média mais ou menos o desvio padrão. Valores de médias seguidos de letras distintas, entre linhas, apresentam diferença significativa ao teste de Tukey com 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

Verifica-se que o rendimento da extração convencional foi significativamente maior do que aquele obtido pelo método de extração por micro-ondas à potência de 850 W, o que confronta com os dados da literatura. Gupta, Shah e Shrivastav (2013) observaram maior rendimento na extração assistida por micro-ondas de folhas de *E. citriodora* (1,2%) em relação ao método convencional (0,91%) na potência 640 W. Hashemi-Moghaddam *et al.* (2013) também verificaram tal comportamento para a espécie *E. microtheca*, em termos de rendimento e tempo, em comparação com o método tradicional (1,72% e 10 minutos *versus* 0,29% e 3 horas) na potência 300 W. Essa variação no resultado obtido com relação aos apontados na literatura pode estar relacionada com o tempo de extração utilizado no método convencional, visto que foi empregado neste estudo um intervalo de tempo de 6 horas para a extração tradicional e nos estudos referenciados empregou-se apenas 3 horas.

A Tabela 12 também aponta o tempo de indução, ou seja, o tempo necessário para o solvente atingir o ponto de bolha e iniciar a extração para os dois métodos empregados neste estudo. Observa-se que a extração pelo método micro-ondas se inicia em um período de 6,28±0,02 minutos, tempo significativamente menor do que o método tradicional de 22±1 minutos. O menor tempo de indução observado na metodologia emergente ocorre devido à maior eficiência do aquecimento micro-ondas

pelos mecanismos de transferência de calor que contribuem também para uma maior taxa de extração (GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Verifica-se ainda que, nesse estudo inicial da extração assistida por micro-ondas, utilizou-se as mesmas condições de razão sólido e solvente do que o método convencional para fins de comparação, estipulando um tempo limite total de extração de 60 minutos, visto que tempos maiores já não tornariam o processo interessante em termos de redução de tempo. Além disso, talvez se fosse aumentada a potência nominal utilizada no processo (acima de 850 W), maior seria o rendimento de óleo.

Assim, a comparação realizada entre os resultados obtidos pelo método de extração convencional e pelo método emergente aponta para a necessidade de se estudar e conhecer melhor o processo de extração assistida por micro-ondas, a fim de indicar a influência das variáveis operacionais sobre o rendimento de extração e quais as melhores condições do processo, visando alcançar o mesmo rendimento de óleo essencial obtido pelo método tradicional ou maximizá-lo.

### 5.3. ESTUDO DOS EFEITOS DOS FATORES DA EXTRAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A partir das análises iniciais desse estudo que determinaram a espécie *E. urophylla x globulus* como a escolhida devido ao maior teor de óleo essencial, um segundo lote dessa espécie foi coletado. Desse modo, o resultado de umidade determinado pelo método de destilação com tolueno foi  $66\pm 1\%$ , valor 18% superior ao apontado no primeiro lote da espécie ( $54\pm 1\%$ ), o que pode estar relacionado com fatores como condições ambientais e climáticas, visto que ambos os lotes foram retirados da mesma área de coleta, porém em épocas do ano diferentes (o primeiro lote em julho e o segundo lote em setembro) (VITTI; BRITO, 2003; BHATTI *et al.*, 2007; SLITI *et al.*, 2015).

A fim de se obter as melhores condições da extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*, realizou-se a avaliação dos efeitos dos fatores no processo a partir de condições experimentais determinadas em testes prévios. Esses testes de extração apontaram que potências menores do que 680 W não apresentaram um aquecimento eficiente e potências maiores do que 1.020 W proporcionaram um superaquecimento com possíveis perdas de compostos voláteis

por limitações na capacidade de resfriamento do condensador. Também foram encontradas limitações quanto a utilizações de outras razões de sólido e solvente, a quantidade de solvente superior à utilizada ocasionou em um superaquecimento e instabilidade do sistema (deslocamento do solvente em ebulição além do balão). Dessa maneira, a Tabela 13 apresenta o planejamento fatorial  $2^3$  com repetição no ponto central, realizado dentro das condições possíveis do processo, juntamente com a variável de resposta, ou seja, o rendimento de óleo essencial.

**Tabela 13.** Matriz de planejamento experimental referente à extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* e resultados de rendimento de extração de óleo essencial alcançados em cada tratamento.

Espécie	Potência	Razão sólido: solvente	Tempo	Potência (W)	Razão sólido: solvente	Tempo (min)	Rendimento OE (%)
<i>E. urophylla x globulus</i>	-1	-1	-1	680	1:1	20	0,8
	1	-1	-1	1.020	1:1	20	1,4
	-1	1	-1	680	1:2	20	1,3
	1	1	-1	1.020	1:2	20	1,6
	-1	-1	1	680	1:1	60	1,2
	1	-1	1	1.020	1:1	60	1,0
	-1	1	1	680	1:2	60	1,8
	1	1	1	1.020	1:2	60	1,5
	0	0	0	850	1:1,5	40	1,5
	0	0	0	850	1:1,5	40	1,6
	0	0	0	850	1:1,5	40	1,5

Com base nesses resultados e através do software *Statística® 10* (StatSoft, Inc., 2011), a Tabela 14 foi gerada para determinar os efeitos e interações significativas no rendimento de óleo essencial. Um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) foi considerado.

**Tabela 14.** Análise inicial dos efeitos e coeficientes da regressão linear referente ao rendimento de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*.

Fator	Efeito	p-valor*	Coefficiente da regressão
Média	0,0137480	0,000127	0,013748
Potência ( $x_1$ )	0,0010900	0,446054	0,000545
Razão sólido:solvente ( $x_2$ )	0,0044490	0,037560	0,002224
Tempo ( $x_3$ )	0,0010480	0,462185	0,000524
Interação Potência x Razão sólido:solvente ( $x_1x_2$ )	-0,0007520	0,588753	-0,000376
Interação Potência x Tempo ( $x_1x_3$ )	-0,0033740	0,073314	-0,001687
Razão sólido:solvente x Tempo ( $x_2x_3$ )	0,0012200	0,399662	0,000610
Interação Potência x Razão sólido:solvente x Tempo ( $x_1x_2x_3$ )	0,0005710	0,678041	0,000285

\*p&lt;0,05

De acordo com a Tabela 14, somente a variável de razão sólido:solvente caracteriza-se significativa. Desse modo, para a continuidade da análise, primeiramente foi retirado a variável não significativa de interação tripla entre potência, razão sólido:solvente e tempo, conforme apontado na Tabela 15.

**Tabela 15.** Análise final dos efeitos e coeficientes da regressão linear referente ao rendimento de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*.

Fator	Efeito	p-valor*	Coefficiente da regressão
Média	0,0137480	0,000009	0,013748
Potência ( $x_1$ )	0,0010900	0,384063	0,000545
Razão sólido:solvente ( $x_2$ )	0,0044490	0,016334	0,002224
Tempo ( $x_3$ )	0,0010480	0,401070	0,000524
Interação Potência x Razão sólido:solvente ( $x_1x_2$ )	-0,0007520	0,537427	-0,000376
Interação Potência x Tempo ( $x_1x_3$ )	-0,0033740	0,039066	-0,001687
Razão sólido:solvente x Tempo ( $x_2x_3$ )	0,0012200	0,335735	0,000610

\*p&lt;0,05

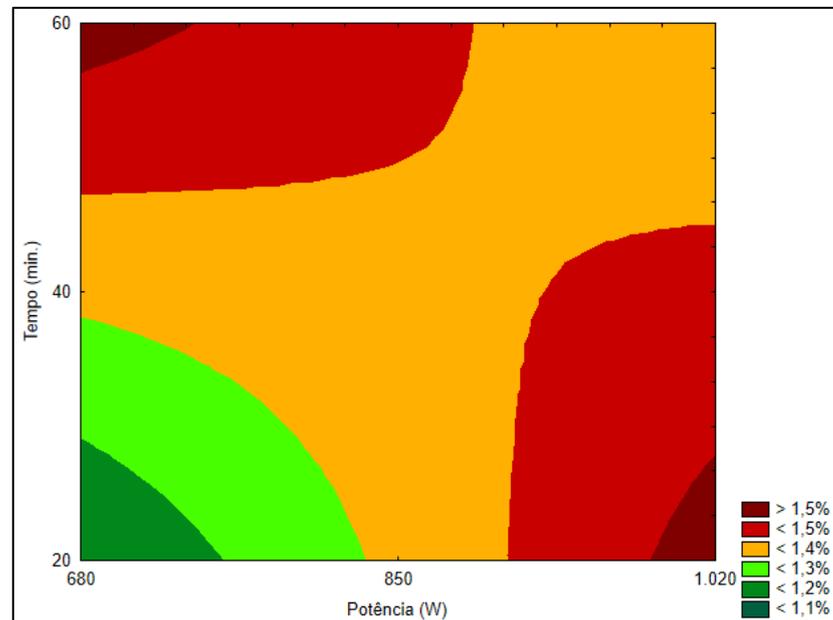
Na Tabela 15, nota-se que o fator razão sólido:solvente possui um efeito significativamente positivo (p<0,05), indicando que o aumento da quantidade de solvente na extração resulta em um maior rendimento de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*. Além disso, a interação entre potência e tempo também apresentou efeito significativo no rendimento de óleo essencial. Contudo, seu efeito

foi negativo, ou seja, para maiores rendimentos de óleo, deve-se utilizar potências menores com tempos maiores de extração, ou vice-versa. A Tabela 15 também aponta os coeficientes de regressão, gerando o modelo linear indicado na Equação 5.1 para a extração assistida por micro-ondas de óleo essencial da espécie *E. urophylla x globulus*.

$$\text{Rendimento de OE} = 0,013748 + 0,002224x_2 - 0,001687x_1x_3 \quad (5.1)$$

Sendo assim, o valor obtido para o  $R^2$  foi 0,7697. Além disso, através do teste do valor de F, observa-se que o  $F_{\text{cal}}$  (13,3705) é superior ao  $F_{\text{tab}}$  (4,4590), apontando que o modelo de regressão obtido é significativo.

Deste modo, pode-se verificar que o modelo alcançado através da Equação 5.1 é satisfatório para descrever o efeito dos fatores testados sobre o rendimento da extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de *E. urophylla x globulus*. Assim, o modelo expresso pela Equação 5.1 foi utilizado para a geração da superfície de resposta apresentada na Figura 18.



**Figura 18.** Superfície de resposta para a interação entre as variáveis tempo e potência em relação ao rendimento de extração de óleo essencial.

Através da Figura 18, observa-se que o maior rendimento de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* (acima de 1,5 %), ocorre na combinação dos binômios potência menor e tempo maior de extração ou potência maior e tempo menor. Esse

comportamento está coerente com o que foi apontado por Franco-Vega *et al.* (2016) e Kusuma e Mahfud (2017a). Segundo esses autores, em potências maiores, o rendimento de óleo essencial tende a ser superior devido a maior taxa de aumento da temperatura e potências menores necessitam de maiores tempos de extração para a obtenção desse mesmo rendimento.

Por outro lado, a extração de óleo sob a utilização da potência maior de 1.020 W não se apresentou estável, visto que ocorreu uma perda de óleo devido ao seu retorno ao balão em aquecimento. Conforme foi afirmado por Bousbia *et al.* (2009), Chen, Zu e Yang (2015) e Li *et al.* (2016b), a extração assistida por micro-ondas de óleos essenciais tende a apresentar um limite aceitável de irradiação: potências maiores do que esse limite podem tornar o processo instável ou apresentar menores rendimentos de óleo devido a sua decomposição térmica.

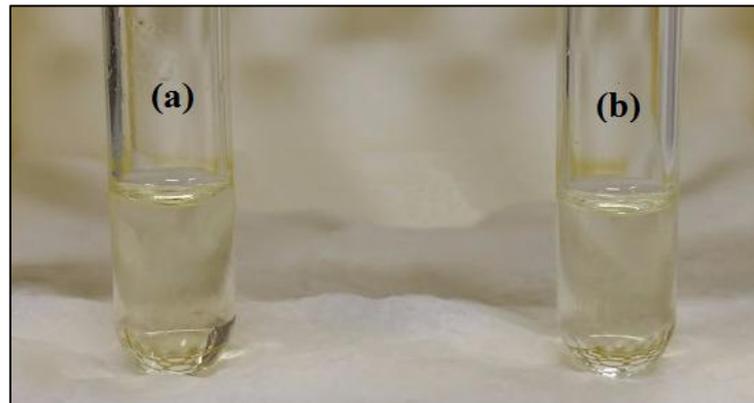
Além disso, como a variável razão sólido:solvente caracteriza-se como significativa e com o efeito positivo no rendimento de óleo essencial de eucalipto. Ressalta-se, de acordo com Gupta, Shah e Shrivastav (2013) e Thakker, Parikh e Desai (2016), que esse comportamento pode estar relacionado com os efeitos de aquecimento da radiação micro-ondas na água utilizada como solvente de extração, visto que esse solvente apresenta uma alta constante dielétrica. A maior quantidade de solvente também pode favorecer a sua permeabilidade na matriz vegetal, facilitando a dissolução do óleo essencial e, conseqüentemente, melhorando o rendimento da extração (CHEN; ZU; YANG, 2015).

Em síntese, verifica-se que na extração assistida por micro-ondas de óleo essencial da espécie *E. urophylla x globulus*, a condição que maximizou o rendimento de óleo, dentro dos limites avaliados neste estudo, foram a utilização da potência de 680 W, razão sólido:solvente de 1:2 e o tempo de extração total de 60 minutos. A partir dessas condições, e conforme mostrou a Tabela 13, o rendimento de extração de óleo essencial foi 1,8%.

#### **5.4. ANÁLISE CINÉTICA DA EXTRAÇÃO**

A melhor condição de extração obtida durante a etapa de avaliação do efeito dos fatores do processo micro-ondas foi considerada na etapa final deste trabalho, a

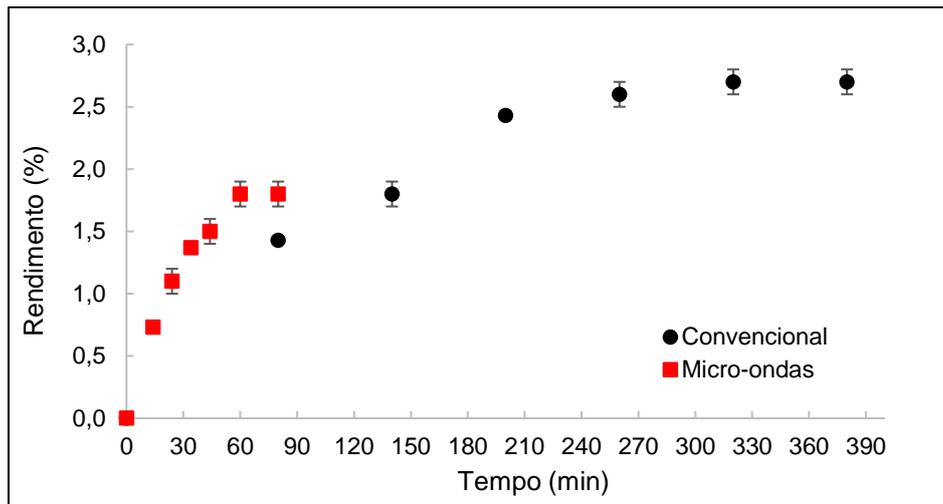
qual consistiu na comparação da cinética do processo de extração de óleos essenciais pela tecnologia convencional e pela tecnologia de micro-ondas. Desse modo, primeiramente, a Figura 19 apresenta a aparência do óleo essencial de *E. urophylla x globulus* no ponto de coleta final da cinética, correspondente aos tempos de extração total de 380 minutos para o método convencional e 80 minutos para o método micro-ondas.



**Figura 19.** Óleo essencial de folhas de *E. urophylla x globulus* extraído pelo método tradicional (a) e assistido por micro-ondas (b).

A Figura 19 mostra uma semelhança visual entre o óleo essencial obtido no final de ambos os métodos de extração estudados. Por ter sido obtida uma alíquota pequena de óleo essencial, não foi possível realizar a caracterização físico-química do produto obtido, representando desta forma uma limitação deste estudo.

Além disso, ressalta-se que esta etapa, além de abranger a análise cinética pela extração de óleo essencial de eucalipto, também inclui a modelagem cinética juntamente com a determinação do perfil de temperatura e análise de custo energético e de impacto ambiental dos processos de extração convencional e de extração emergente por micro-ondas. Desse modo, a Figura 20 apresenta a curva cinética da extração de óleo essencial de folhas de *E. urophylla x globulus* pelo método convencional e pelo método assistido por micro-ondas.



**Figura 20.** Curva cinética da extração convencional por hidrodestilação e cinética da extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de eucalipto.

Através da análise da curva cinética obtida pelos dois métodos e mostrada na da Figura 20, evidencia-se a maior taxa de extração pelo método emergente em relação ao método convencional. Para exemplificar, observa-se que, em 60 minutos, obteve-se um rendimento de óleo essencial de  $1,8 \pm 0,1\%$  pelo método emergente, enquanto que pelo método tradicional tal valor foi alcançado apenas em 140 minutos. O gráfico mostra ainda uma tendência de estabilização no processo de extração emergente a partir de 60 minutos. Situação similar ocorre com o método convencional a partir de 260 minutos, porém em um patamar de rendimento de extração superior ao obtido pelo método emergente.

Nesta figura, igualmente apontado por Golmakani e Moayyedi (2015), nota-se a presença de duas fases no processo de extração. A primeira etapa corresponde a uma linha ascendente equivalente ao aumento do rendimento de óleo essencial e está associada com a extração do óleo presente nas camadas mais superficiais da matriz, onde há um fácil acesso pelo vapor de água. A segunda fase corresponde a uma linha horizontal caracterizada como o equilíbrio. Após esse ponto, o rendimento de óleo torna-se constante e sem diferença significativa, sendo alcançado após 260 minutos no método tradicional e depois dos 60 minutos no método emergente. Além disso, observa-se que na extração por micro-ondas, a maior inclinação da curva indica que o rendimento inicial de extração nessa tecnologia é superior ao método convencional. De acordo com Golmakani e Moayyedi (2015), isso ocorre porque no método emergente de extração com solvente há a presença simultânea dos fenômenos de

radiação, condução e convecção. Assim, o efeito da radiação ocorre na direção de dentro para fora da matriz vegetal devido ao aquecimento da água *in situ*. E o efeito dos fenômenos de condução e convecção ocorre de fora para dentro da matriz vegetal devido ao aquecimento do solvente de extração. Dessa forma, na extração assistida por micro-ondas com adição de solvente, há a transferência de calor e de massa na mesma direção (de dentro para fora) devido a ação da radiação. No método convencional, sem o efeito da radiação, os fenômenos de transferência de calor e de massa ocorrem em direções opostas.

Observa-se que o rendimento final do método emergente foi  $1,8\pm 0,1\%$ , valor significativamente inferior e correspondente à 67% do rendimento do método convencional de  $2,7\pm 0,1\%$ . Ressalta-se também que esse rendimento obtido pelo método micro-ondas foi semelhante ao resultado obtido na etapa de estudo dos efeitos dos fatores do processos micro-ondas, validando essa etapa anterior. Esses resultados confrontam-se com os obtidos por Gupta, Shah e Shrivastav (2013) e Hashemi-Moghaddam *et al.* (2013), os quais observaram maior rendimento na extração micro-ondas frente à extração convencional de óleo essencial de folhas de *Eucalyptus citriodora* (rendimento micro-ondas de 1,2% e convencional 0,91%) e *E. microtheca* (1,72% para o micro-ondas e 0,29% para o tradicional), respectivamente. Por outro lado e em consonância com os resultados obtidos no presente trabalho, Sui *et al.* (2012), no estudo com a matriz alecrim, também não atingiram o mesmo rendimento do método convencional, verificando-se um resultado no processo emergente correspondente à 90% do tradicional. Desse modo, pode-se notar que a extração assistida por micro-ondas através da adaptação do forno doméstico nessas condições testadas e com a matriz em estudo, apresenta uma limitação do processo que impede alcançar o mesmo desempenho final obtido na extração convencional.

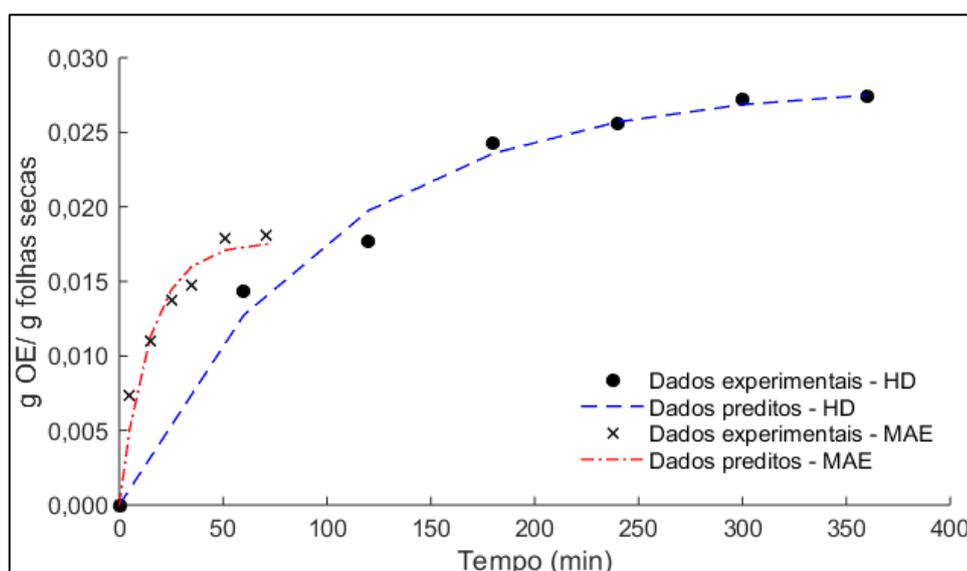
Apesar dessas limitações da extração assistida por micro-ondas, observa-se que o tempo necessário para o alcance do rendimento de  $1,8\pm 0,1\%$  foi apenas de 60 minutos, tempo 57,1% inferior ao método tradicional (140 minutos). Essa redução ressalta novamente a vantagem da eficiência de aquecimento do método emergente que permite o mesmo rendimento do método convencional em um intervalo de tempo de processo menor, devido a sua maior taxa de extração (GOLMAKANI *et al.*, 2017).

### 5.4.1. Modelagem matemática

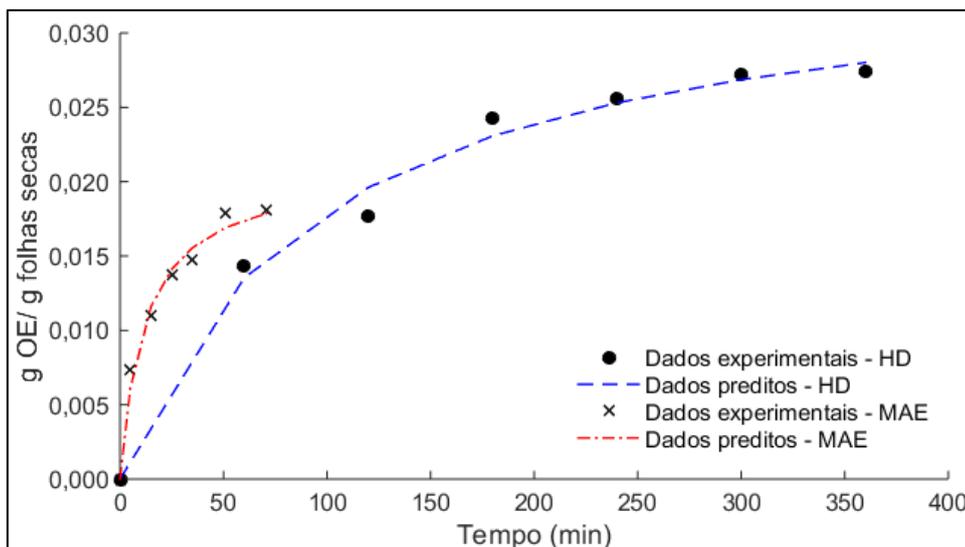
Para a modelagem matemática, os modelos de primeira ordem, segunda ordem, Peleg e Patricelli foram analisados. A Tabela 16 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste de cada modelo, juntamente com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o índice relativo à raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE). As Figuras 21 a 24, por sua vez, exibem o comportamento de extração, predito por cada um desses modelos cinéticos, frente aos dados observados experimentalmente.

**Tabela 16.** Parâmetros de ajuste de cada modelo testado e comparação entre o desempenho obtido para cada modelo, segundo os índices estatísticos  $R^2$  e RMSE, referentes a extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*.

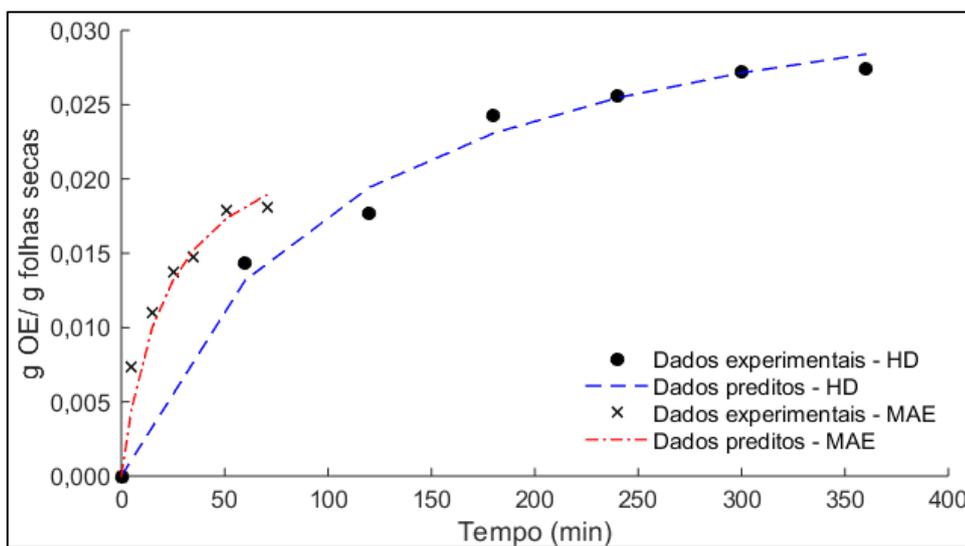
Método	Modelo	$R^2$	RMSE	Parâmetros			
Convencional	Primeira ordem	0,9904	0,0012	$k=0,0100$	$C_s=0,0283$		
	Segunda ordem	0,9916	0,0011	$k=0,2872$	$C_s=0,0356$		
	Peleg	0,9911	0,0012	$K_1=2919,7$	$K_2=27,112$		
	Patricelli	0,9904	0,0016	$k_1=0,0103$	$k_2=0,0102$	$C_1=-0,1119$	$C_2=0,1393$
Micro-ondas	Primeira ordem	0,9700	0,0013	$k=0,0682$	$C_s=0,0176$		
	Segunda ordem	0,9867	0,0008	$k=3,9704$	$C_s=0,0209$		
	Peleg	0,9631	0,0014	$K_1=896,6$	$K_2=40,026$		
	Patricelli	0,9962	0,0006	$k_1=1,1425$	$k_2=0,0353$	$C_1=0,0049$	$C_2=0,0146$



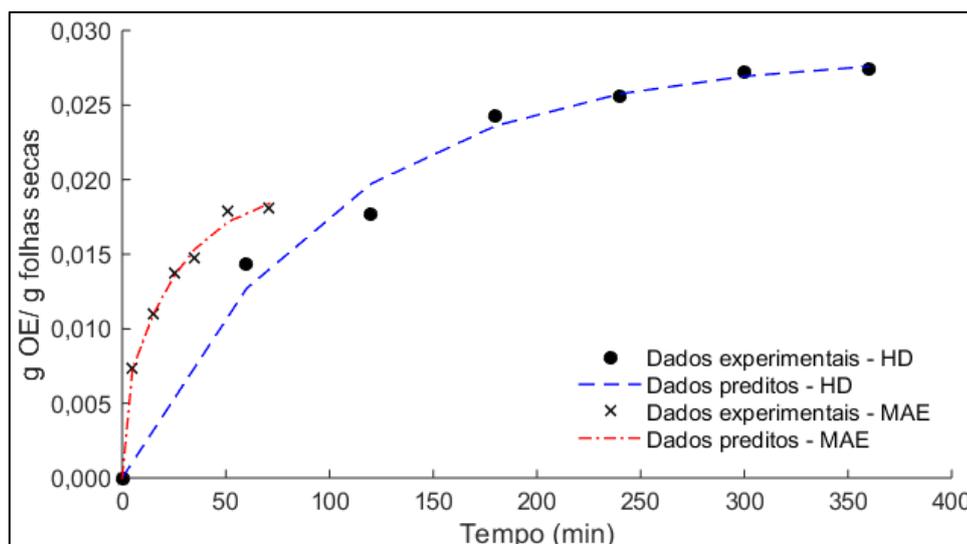
**Figura 21.** Ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais de extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* pelo método convencional e pelo método micro-ondas. Legenda: HD – método convencional de hidrodestilação e MAE – método assistido por micro-ondas.



**Figura 22.** Ajuste do modelo de segunda ordem aos dados experimentais de extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* pelo método convencional e pelo método micro-ondas. Legenda: HD – método convencional de hidrodestilação e MAE – método assistido por micro-ondas.



**Figura 23.** Ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais de extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* pelo método convencional e pelo método micro-ondas. Legenda: HD – método convencional de hidrodestilação e MAE – método assistido por micro-ondas.



**Figura 24.** Ajuste do modelo de Patricelli aos dados experimentais de extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* pelo método convencional e pelo método micro-ondas.

Legenda: HD – método convencional de hidrodestilação e MAE – método assistido por micro-ondas.

Observa-se que, para a extração convencional, todos os modelos estudados apresentaram um valor para o  $R^2$  semelhante e em torno de 0,99, indicando que esses modelos foram capazes de descrever 99% do comportamento dos dados experimentais observados nesse método de extração. Para o processo emergente, o maior valor desse índice estatístico foi obtido pelo modelo de Patricelli (0,9962), indicando que o modelo elucida 99,6% do comportamento da extração.

Na avaliação do índice RMSE e na extração pelo método emergente, o desempenho do modelo de Patricelli (0,0006) foi expressamente melhor do que os demais modelos testados. Desse modo, como os valores do coeficiente de determinação para o método de extração convencional foram semelhantes para todos os modelos estudados (em torno de 99%) e o valor do índice RMSE variou somente de 0,0011 para o modelo de segunda e 0,0016 para o modelo de Patricelli. Desta análise, conclui-se que o modelo de Patricelli foi o modelo cinético que, de maneira geral, melhor representa o comportamento da extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*.

Em relação aos parâmetros do modelo de Patricelli, nota-se que os valores de concentração de óleo na fase de difusão (0,1393 g OE/ g folhas secas para a extração convencional e 0,0146 g OE/ g folhas secas para a extração emergente) foram maiores do que no estágio de lavagem (0,1119 g OE/ g folhas secas para a extração

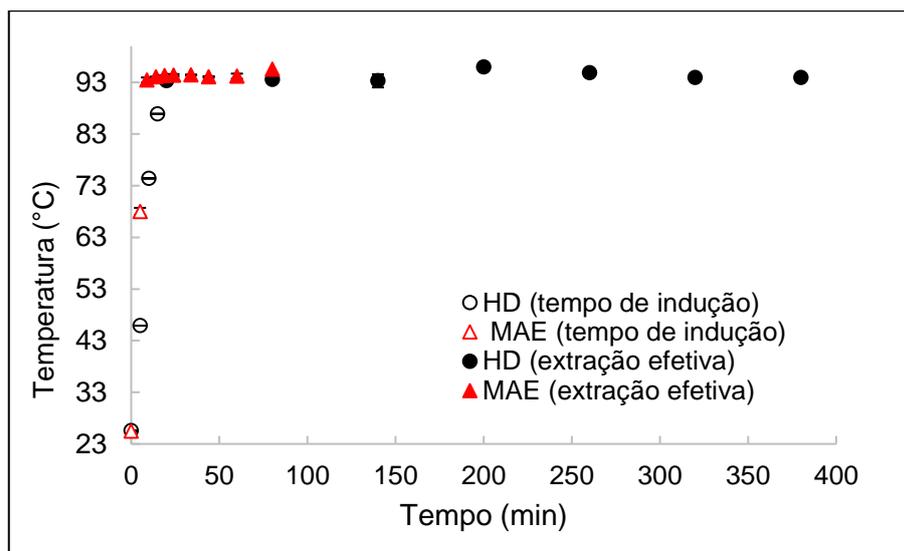
convencional e 0,0049 g OE/ g folhas secas para a extração emergente) para ambos os métodos de extração, indicando que maior quantidade de óleo essencial foi extraída nessa etapa. Esse resultado é um indicativo de que a origem do óleo essencial de *E. urophylla x globulus* extraído pode ser, principalmente, da parte mais interna da matriz e não da superfície externa. De acordo com Babu e Singh (2009), na superfície da folha de eucalipto há a predominância de uma camada cerosa. Assim, devido a essa histologia da folha, talvez o emprego de uma tecnologia complementar no processo de extração, como a tecnologia por ultrassom, a qual favorece a quebra da parede celular, possa promover a redução dessa camada cerosa e melhorar o rendimento de extração.

Adicionalmente, observa-se que o valor da concentração de óleo essencial da fase de difusão ( $C_2$ ) obtido pelo método convencional foi superior ao valor referente ao micro-ondas, o que está relacionado com o maior rendimento final obtido no processo tradicional. Além disso, no método convencional, o valor do coeficiente de transferência de massa para a etapa de lavagem ( $k_1$ ) foi semelhante ao coeficiente de transferência de massa da fase de difusão ( $k_2$ ) ( $0,0103 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0102 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente), indicando que ambas etapas ocorreram a uma taxa similar. Para o método emergente, o valor de  $k_1$  foi superior à  $k_2$  ( $1,1425 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0353 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente), apontando que a etapa de lavagem ocorreu de forma mais intensa do que a etapa de difusão. Além disso, os valores desses dois coeficientes foram superiores aos valores obtidos pelo método tradicional. Esse resultado do processo micro-ondas, pode estar relacionado com os fenômenos de transferência de calor e massa na mesma direção que fornecem uma maior taxa de extração (GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Ressalta-se ainda que a utilização do modelo de Patricelli para representar os dados experimentais da extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* confere certo grau de ineditismo a esse trabalho, visto que, os trabalhos em que esse modelo vem sendo aplicado restringem-se a sua utilização na elucidação do processo de extração de óleos vegetais (FUAD; KARIM, 2017).

### 5.4.2. Perfil de temperatura

Neste estudo, a etapa de análise cinética da extração convencional e extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de *E. urophylla x globulus* também abordou a avaliação do perfil de temperatura no processo. Desse modo, a Figura 25 apresenta esse perfil, obtido em ambos os métodos de extração.



**Figura 25.** Comparação do perfil de temperatura do processo nos métodos de extração convencional e por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*. Legenda: HD – método convencional de hidrodestilação e MAE – método assistido por micro-ondas.

Primeiramente, ressalta-se que no processo convencional, o ponto de bolha e início da extração efetiva ocorreu na temperatura de  $93,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . No método micro-ondas, a temperatura registrada para o ponto de ebulição foi  $93 \pm 0^\circ\text{C}$ . Esses valores estão de acordo com a afirmação de Franco-Vega *et al.* (2016), em que o início do processo de extração de óleos essenciais tende a ocorrer em temperaturas entre 90 e  $94^\circ\text{C}$ .

Além disso, o tempo de indução, ou seja, o tempo para atingir o ponto de bolha, no processo micro-ondas ( $9 \pm 0$  minutos), foi 55% inferior ao método tradicional ( $20 \pm 0$  minutos). Golmakani *et al.* (2017), na comparação entre a extração convencional e a extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de lúcia-lima com uma potência de 1.000 W, verificaram uma redução no tempo de indução de 83% no método emergente. A maior taxa de aquecimento observada no método micro-ondas ocorre devido aos mecanismos de transferência de calor presentes (radiação,

condução e convecção) que promovem o rápido aumento da pressão interna, a ruptura da parede vegetal e a liberação do óleo essencial (FERHAT *et al.*, 2006; GOLMAKANI; MOAYYEDI, 2015; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Observa-se também que a temperatura após o ponto de bolha, ou temperatura de extração efetiva, em ambos os métodos não apresentou diferença significativa, caracterizando-se em torno de 94°C. Esse comportamento justifica a estabilidade da potência utilizada de 680 W, onde não houve o retorno de óleo essencial ao balão, fato observado na potência mais elevada (1.020 W), ou a presença de um superaquecimento, como ocorreu em ensaios prévios (potências superiores a 1.020 W).

#### **5.4.3. Análise energética e impacto ambiental**

O método emergente, apesar de suas limitações, apresentou-se vantajoso ao atingir o rendimento de  $1,8 \pm 0,1\%$  em 60 minutos, tempo 57% inferior ao método de extração convencional (140 minutos). Deste modo, para a avaliação energética e de impacto ambiental, esse tempo total do processo, incluindo o tempo de indução, foi considerado. A Tabela 17 apresenta os resultados para a extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus* de ambos os processos.

**Tabela 17.** Análise dos custos energéticos e de estimativas do impacto ambiental da extração convencional e assistida por micro-ondas de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*.

Parâmetro	Métodos de Extração	
	Convencional	Micro-ondas
Rendimento de extração (%)	1,8±0,1	1,8±0,1
Massa de OE extraída (g)	0,76±0,02	0,77±0,03
Consumo de energia elétrica (kWh)	1,12	0,68
Emissão CO <sub>2</sub> (g)	896	544
Consumo de energia elétrica relativo (kWh/g OE)	1,48±0,05	0,89±0,03
Emissão relativa de CO <sub>2</sub> (g/g OE)	1.181±39	615±23
Consumo de água de refrigeração (L)	525	225

O consumo de energia elétrica na extração de óleo essencial pelo método tradicional está relacionado com a potência da manta elétrica e no método micro-ondas com a potência do equipamento. Assim, observa-se que o consumo elétrico do processo emergente representou 61% do consumo do método convencional, indicando uma economia substancial nos custos da extração. Outros autores, como Ferhat *et al.* (2006), Golmakani e Moayyedi (2015), Jeyaratnam *et al.* (2016) e Golmakani *et al.* (2017), também observaram uma considerável economia de energia na extração por micro-ondas frente ao processo tradicional. Segundo apontado por Golmakani *et al.* (2017), esse resultado é relevante visto que as economias de energia e de tempo são importantes para a adaptação de uma tecnologia emergente em larga escala ou em produção industrial.

Adicionalmente, a literatura aponta que, para a obtenção de 1 kWh de energia a partir de combustíveis fósseis, a indústria energética libera 800 g de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (FERHAT *et al.*, 2006). Dessa maneira, estima-se que o processo de extração tradicional libera 64,7% mais CO<sub>2</sub> para a atmosfera do que o método de extração por micro-ondas. Além disso, o processo emergente também apresenta menor consumo de energia elétrica e emissão de CO<sub>2</sub> relativos. Como o tempo da extração micro-ondas é inferior, também ocorre menor consumo de água de

refrigeração pelo condensador. Isto representa 43% do consumo de água observado no método tradicional. Assim, pode-se afirmar que a extração assistida por micro-ondas se caracteriza ambientalmente amigável em relação ao método de extração convencional, tornando-se um atrativo para indústrias dos setores químico, farmacêutico e alimentício (BOUSBIA *et al.*, 2009; JOEYARATNAM *et al.*, 2016; GOLMAKANI *et al.*, 2017).

Por fim, as modificações realizadas no equipamento doméstico de micro-ondas representaram um custo de, aproximadamente, R\$ 500,00 em comparação à aquisição de um aparelho micro-ondas laboratorial cujos custos são da ordem de R\$ 75.000,00. Sendo assim, a adaptação do forno doméstico, proposta neste trabalho, é da mesma ordem de grandeza dos custos associados à aquisição de aparelhagem para a montagem de uma unidade experimental em escala de bancada para a extração de óleos essenciais pelo método convencional.

## CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, estudou-se o processo de extração de óleo essencial de folhas de eucalipto a partir de uma comparação entre a tecnologia de extração convencional (hidrodestilação) e emergente (extração assistida por micro-ondas). O estudo demonstrou ser possível realizar a modificação em um forno de micro-ondas doméstico, desenvolvendo-se assim um aparato experimental de baixo custo (R\$ 500,00) frente à aquisição de uma aparelhagem laboratorial (R\$ 75.000,00) para avaliar o processo emergente de extração.

O estudo mostrou que o método de determinação do teor de umidade por destilação com tolueno é mais adequado do que o método por dessecação. Dentre as três espécies de eucalipto estudadas, a espécie *E. urophylla x globulus* se destacou por apresentar maior teor de óleo essencial ( $2,16\pm 0,02\%$ ) em suas folhas, frente às outras espécies analisadas (*E. saligna* com  $0,59\pm 0,02\%$  e *E. urophylla* com  $0,70\pm 0,01\%$ ), tendo sido a escolhida para seguir nas demais etapas do trabalho.

Na avaliação do efeito dos fatores do processo de extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de *E. urophylla x globulus*, a condição ideal e com maior rendimento de extração (1,8%) foi razão sólido:solvente de 1:2, potência de 680 W e tempo de extração total de 60 minutos.

No estudo cinético para ambos os processos, o rendimento final do método emergente foi  $1,8\pm 0,1\%$ , valor significativamente inferior ( $p < 0,05$ ) e correspondente à 67% do rendimento final obtido pelo método convencional de  $2,7\pm 0,1\%$ . Desse modo, foi observada uma limitação no processo de extração assistida por micro-ondas nas condições praticadas e para a matriz testada, por não ter sido alcançado o mesmo rendimento final obtido pelo método tradicional.

Apesar dessas limitações da extração emergente, o tempo necessário para a obtenção do rendimento de  $1,8\pm 0,1\%$  foi apenas 60 minutos, valor 57% inferior ao observado no método tradicional para igual rendimento (140 minutos). Essa diferença é ocasionada pela vantajosa eficiência de aquecimento do método micro-ondas que

permite o mesmo rendimento do método convencional em menor tempo de processo devido sua maior taxa de extração.

Quanto à modelagem matemática da cinética do processo de extração, o modelo de Patricelli foi o que apresentou ajuste mais satisfatório aos dados experimentais da extração de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*. Seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,9904 para o processo convencional e 0,9962 para o processo micro-ondas. O valor do índice RMSE para esse modelo foi 0,0016 e 0,0006 para os métodos tradicional e emergente, respectivamente. O estudo cinético revelou ainda que a quantidade de óleo essencial extraída na etapa de difusão (0,1393 g OE/ g folhas secas para a extração convencional e 0,0146 g OE/ folhas secas para a extração emergente) foi maior do que na fase de lavagem (0,1119 g OE/ g folhas secas para a extração convencional e 0,0049 g OE/ g folhas secas para a extração emergente) para ambos os métodos de extração. Além disso, os coeficientes de transferência de massa dessas duas etapas do método emergente ( $1,1425 \text{ min}^{-1}$  para a lavagem e  $0,0353 \text{ min}^{-1}$  para a difusão) foram superiores aos coeficientes de transferência de massa do método convencional ( $0,0103 \text{ min}^{-1}$  para a lavagem e  $0,0102 \text{ min}^{-1}$  para a difusão), evidenciando também a maior taxa de extração do processo assistido por micro-ondas.

Na análise do perfil de temperatura de ambos os processos de extração, o tempo de indução na extração por micro-ondas ( $9 \pm 0$  minutos) foi 55% inferior ao observado pelo método tradicional ( $20 \pm 0$  minutos), evidenciando novamente a vantagem dos mecanismos de transferência de calor (radiação, condução e convecção) presentes no método emergente que causam o rápido aumento da pressão interna, ruptura da parede vegetal e liberação do óleo essencial. A temperatura efetiva de extração, em ambos os métodos não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ), caracterizando-se em torno de  $94^\circ\text{C}$ .

Quanto à análise energética dos métodos de extração convencional e por micro-ondas, os resultados indicaram que, para produzir  $1,8 \pm 0,1\%$  de óleo essencial de *E. urophylla x globulus*, o consumo de energia elétrica do processo emergente representou 61% do consumo energético do método convencional, indicando uma economia substancial nos custos da extração. Adicionalmente, o processo de extração convencional apresentou uma estimativa de emissão de  $\text{CO}_2$  para a

atmosfera 64,7% maior do que a tecnologia por micro-ondas. O processo emergente também obteve menor consumo de água pelo condensador no resfriamento do sistema, representado por 43% do consumo observado no método tradicional.

Em síntese, esses resultados apontam que a extração assistida por micro-ondas caracteriza-se como uma tecnologia mais ambientalmente amigável do que a tecnologia de extração convencional, tornando-se um atrativo para as indústrias química, farmacêutica e de alimentos. Por fim, também se conclui que a extração de óleo essencial da matriz *E. urophylla x globulus*, proporcionou a reutilização de um subproduto industrial, sugerindo uma alternativa de exploração desse subproduto e agregando valor a ele.

### 6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o presente estudo ou explorar novos aspectos identificados a partir de sua realização, sugere-se para trabalhos futuros:

- realizar um estudo de caracterização química por cromatografia gasosa do óleo essencial de *E. urophylla x globulus* obtido pelo método de extração convencional e extração assistida por micro-ondas;
- estudar a funcionalidade do óleo essencial de *E. urophylla x globulus*, verificando, por exemplo, a presença de ação antimicrobiana ou medicinal. Além disso, fazer um comparativo sobre a funcionalidade do óleo essencial extraído pelas duas tecnologias de extração (convencional e emergente);
- analisar a possibilidade de novas modificações na adaptação do forno micro-ondas, permitindo o estudo com maior faixa de potência;
- avaliar o efeito do pré-tratamento por ultrassom na matriz vegetal, verificando se essa tecnologia favorece o rompimento da membrana vegetal ou reduz a camada superficial cerosa da folha, aumentando o rendimento de óleo essencial;

- realizar esses mesmos estudos com outras espécies de eucalipto (*E. saligna* e *E. urophylla*) também caracterizadas como um subproduto da indústria de celulose.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAF, Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília: ABRAF, 2013.
- ADORJAN, B.; BUCHBAUER, G. Biological properties of essential oils: an updated review. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 25, p. 407-426, 2010.
- AGEFLOR, Associação Gaúcha de Empresas Florestais. **A indústria de base florestal no Rio Grande do Sul, Ano Base 2015**. Porto Alegre: AGEFLOR, 2016.
- AKISUE, G. Aparelho extrator de óleo essencial: modificação do aparelho de Clevenger. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 1, n. 22, 1986.
- ALMEIDA, R. N. **Processo de retificação de óleos essenciais por destilação em batelada: termodinâmica, modelagem e simulação**. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- AMMON, D. G. *et al.* Rapid and accurate chemical determination of the water content of plants containing volatile oils. **Analyst**, v.110, p. 917-920, 1985.
- AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 19 ed. Estados Unidos, 2012
- APTA, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios. **III Simpósio Brasileiro: debate setor de óleos essenciais no IAC**. Campinas (SP), 2005.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5. ed. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2011.
- AROCENA, E. S. **Effect of tree age of *Eucalyptus dunnii* from Uruguay on wood basic density, pulping yield, wood chemical composition and fibre morphology**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia. Universidad de la República, Montevideo, Uruguai, 2016.
- ASBAHANI, A. E. *et al.* Essential oils: from extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, p. 220-243, 2015.
- AZAMBUJA, W. **Hidrolato: a água perfumada**. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/hidrolato-a-agua-perfumada/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.
- BABU, G. D. K.; SINGH, B. Simulation of *Eucalyptus cinérea* oil distillation: a study on optimization of 1,8-cineole production. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p. 226-231, 2009.

BAIN COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira.** Relatório 4: aromas, sabores e fragrâncias, São Paulo: Bain & Company, 2014.

BAKKALI, F. *et al.*, Biological effects of essential oils: a review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 446-475, 2008.

BAYRAMOGLU, B.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Solvent-free microwave extraction of essential oil from oregano. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 535-540, 2008.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística: para cursos de engenharia e informática.** 3 ed. São Paulo: Atlas, 2010.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BARTON, A. F. M. Industrial use of *Eucalyptus* oil. **Proceedings, the oil mallee profitable landcare seminar, oil mallee association of WA**, Western Australia, p. 43-54, 1999.

BATISH, D. R. *et al.* Chemical composition and phytotoxicity of volatile essential oil from intact and fallen leaves of *Eucalyptus citriodora*. **Verlag der Zeitschrift für Naturforschung Tübingen**, v. 61c, p. 465-471, 2006.

BATISH, D. R. *et al.* *Eucalyptus* essential oil as a natural pesticide. **Forest Ecology and Management**, v. 256, p. 2166-2174, 2008.

BENDJERSI, F. *et al.* Phytochemical composition of the Algerian *Laurus nobilis* L. leaves extracts obtained by solvent-free microwave extraction and investigation of their antioxidante activity. **Journal of Essential Oil Research**, 2016.

BERTOLA, A. **Eucalipto – 100 anos de Brasil.** Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Eucalipto\\_100%20anos%20de%20Brasil\\_Alexandre\\_Bertola.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Eucalipto_100%20anos%20de%20Brasil_Alexandre_Bertola.pdf)>. Acesso em: 7 ago. 2017.

BETT, P. K. *et al.* Chemical composition of *Cupressus lusitânica* and *Eucalyptus saligna* leaf essential oils and bioactivity against major insect pests of stored food grains. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 51-62, 2016.

BHATTI, H. N. *et al.* Variations in oil potential and chemical composition of *Eucalyptus crebra* among different districts of Punjab-Pakistan. **International Journal of Agriculture & Biology**, n. 1, v. 9, p. 136-138, 2007.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

BOUKROUFA, M. *et al.* Bio-refinery of orange peels waste: a new concept based on integrated green and solvent free extraction process using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 72-79, 2015.

BOUSBIA, N. *et al.* A new process for extraction of essential oil from *Citrus* peels: microwave hydrodiffusion and gravity. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 409-413, 2009.

BRAGA, N. P. **Influência da secagem no rendimento e na composição do óleo essencial das folhas de *Eucalyptus citriodora***. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007**. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC\\_02\\_2007\\_COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f7a09e940b](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_02_2007_COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f7a09e940b)>. Acesso em: 15 jul. 2017.

BRUM, L. F. W. **Obtenção e avaliação de extratos de folhas de eucalipto (*Eucalyptus dives*) como potenciais antioxidantes em alimentos**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

BUSTAMANTE, J. *et al.* Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 598-605, 2016.

CAMEL, V. Microwave assisted solvent extraction of environmental samples. **Trends in analytical chemistry**, v. 19, n. 4, p. 229-248, 2000.

CARRUBBA, A.; CATALANO, C. Essential oil crops for sustainable agriculture: a review. **Climate change, intercropping, pest control and beneficial microorganisms**, p. 137-188, 2009.

CASTRO, N. E. A. *et al.* Avaliação de rendimento dos constituintes químicos do óleo essencial de folhas de *Eucalyptus citriodora* Hook colhidas em diferentes épocas do ano em municípios de Minas Gerais. **Rev. Bras. Pl. Med.**, n. 1, v. 10, p. 70-75, 2008.

CERÓN-SALAZAR, I.; CARDONA-ALZATE, C. Integral evaluation process for obtaining pectin and essential oil from orange peel. **Ingeniería y Ciencia**, v. 7, n. 13, p. 65-86, 2011.

CHARPE, T. W.; RATHOD, V. K. Kinetics of ultrasound assisted extraction of wedelolactone from *Eclipta alba*. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1003-11010, 2016.

CHÁVEZ, M. G. C. **Hidrodestilacion de aceites esenciales modelado y caracterizacion**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química, Universidad de Valladolid, 2007.

CHEMAT, F.; CRAVOTTO, G. **Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice**. New York: Springer, 2013.

CHEN, X. *et al.* Composition and biological activities of the essential oil from *Schisandra chinensis* obtained by solvent-free microwave extraction. **LWT – Food Science Technology**, v. 44, p. 2047-2052, 2011.

- CHEN, F.; ZU, Y.; YANG, L. A novel approach for isolation of essential oil from fresh leaves of *Magnolia sieboldii* using microwave assisted simultaneous distillation and extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 271-280, 2015.
- CHENG, S. *et al.* Chemical compositions and larvicidal activities of leaf essential oils from two eucalyptus species. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 452-456, 2009.
- CIMANGA, K. *et al.* Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 79, p. 213-220, 2002.
- COPPEN, J. J. W. **Flavours and fragrances of plant origin**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1995.
- DAGNE, E. *et al.* Essential oils of twelve eucalyptus species from Ethiopia. **J. Essent. Oil Res.**, v. 12, p. 467-470, 2000.
- EL-BAZ, F. K. *et al.* Antiviral, antimicrobial and schistosomicidal activities of *Eucalyptus camaldulensis* essential oil. **Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.**, n.1, v. 31, p. 262-268, 2015.
- ESKILSSON, C. S.; BJÖRKLUND, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography**, v. 902, p. 227-250, 2000.
- ESTANISLAU, A. A. *et al.* Composição química e atividade antibacteriana dos óleos essenciais de cinco espécies de eucalyptus cultivadas em Goiás. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 11, n. 2, p. 95-100, 2001.
- FABROWSKI, F. J. ***Eucalyptus smithii* R. T. Baker (Myrtaceae) como espécie produtora de óleo essencial no sul do Brasil**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2002.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Eucalypts for planting**, n. 11, Italy: FAO, 1955.
- FARHAT, A. *et al.* Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy: experimental and theoretical study. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 5077-5085, 2009.
- FARHAT, A. *et al.* Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract's global yield and mechanism. **Food Chemistry**, v. 125, p. 255-261, 2011.
- FERHAT, M. A. *et al.* An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. **Journal of Chromatography**, v. 1112, p. 121-126, 2006.
- FERHAT, M. A. Rapid extraction of volatile compounds using a new simultaneous microwave distillation: solvent extraction device. **Cromatographia**, v. 65, p. 217-222, 2007.
- FILLY, A. *et al.* Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: from laboratory to pilot and industrial scale. **Food Chemistry**, v. 150, p. 193-198, 2014.

- FLAMINI, G. *et al.* Comparison between the conventional method of extraction of essential oil of *Laurus nobilis* L. and a novel method which uses microwaves applied in situ, without resorting to an oven. **Journal of Chromatography A**, v. 1143, p. 36-40, 2007.
- FRANCISCO, J. C.; SIVIK, B. Solubility of three monoterpenes, their mixtures and eucalyptus leaf oils in dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 23, p. 11-19, 2002.
- FRANCO-VEGA, A. *et al.* Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 136-143, 2016.
- FSSAI, Food Safety and Standards Authority of India. **Manual of methods of analysis of foods: spices and condiments**. New Delhi: Government of India, 2015.
- FUAD, F. M.; KARIM, K. A. Kinetics study of oil extraction from *Calophyllum inophyllum* seeds using ultrasonic-assisted extraction technique. **Journal of Physical Science**, v. 28, n. 2, p. 57-69, 2017.
- GÁLDAMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia de Produção, Universidade de São Paulo, 2002.
- GOLMAKANI, M. T. *et al.* Enrichment of citral isomers in different microwave assisted extraction of essential oil from fresh and dried lemon verbena (*Aloysia citriodora*) leaves. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2017.
- GOLMAKANI, M. T.; MOAYYEDI, M. Comparison of heat and mass transfer of different microwave assisted extraction methods of essential oil from *Citrus limon* (Lisbon variety) peel. **Food Science and Nutrition**, v. 3, n. 6, p. 506-518, 2015.
- GOMES, F. **Estudo dos compostos voláteis do alecrim utilizando as técnicas de microextração em fase sólida (SPME), hidrodestilação e extração com fluido supercrítico (SFE)**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química Inorgânica e Analítica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- GONÇALVES, A. *et al.* **Agrofloresta e óleos essenciais**. IPÊ (RS): Centro Ecológico, 2014.
- GONZÁLEZ-RIVERA, J. *et al.* Coaxial microwave assisted hydrodistillation of essential oils from five different herbs (lavender, rosemary, sage, fennel seeds and clove buds): chemical composition and thermal analysis. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 33, p. 308-318, 2016.
- GUENTHER, E. *et al.* **The essential oils**. 8. ed., v. 1. New York: D. Van Nostrand Company, 1948.

- GUNES, M.; ALMA, M. H. Distillation of essential oil from leaves of *Eucalyptus camaldulensis* by using microwave power source. **IEEE Transactions on instrumentation and measurement**, v. 59, n. 8, 2010.
- GUPTA, D; SHAH, M.; SHRIVASTAV, P. Microwave-assisted extraction of *Eucalyptus citriodora* Oil and comparison with conventional hydrodistillation. **Middle-East Journal of Scientific Research**, v. 16, n. 5, p. 702-705, 2013.
- HARTATI, I.; KURNIASARI, L.; ANAS, Y. Mathematical model of the hydrotropic microwave assisted extraction of anti malarial agent from *Andrographis Paniculata*. **Procedia Chemistry**, v 14, p. 186-192, 2015.
- HASHEMI-MOGHADDAM, H. *et al.* Microwave accelerated distillation of essential oils from the leaves of *Eucalyptus microtheca*: optimization and comparison with conventional hydrodistillation. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 10, p. 5423-5427, 2013.
- INCROPERA, F. P. *et al.* **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolf Lutz, 2008.
- ITC, International Trade Centre. **Essential oils and oleoresins: market insider**. August Report, 2016a.
- ITC, International Trade Centre. **Essential oils and oleoresins: market insider**. July Report, 2016b.
- JEMÂA, J. M. B. *et al.* Seasonal variations in chemical composition and fumigant activity of five Eucalyptus essential oils against three moth pests of stored dates in Tunisia. **Journal of Stored Products Research**, v. 48, p. 61-67, 2012.
- JEYARATNAM, N. *et al.* Essential oil from *Cinnamomum cassia* bark through hydrodistillation and advanced microwave assisted hydrodistillation. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 57-66, 2016.
- JOKIĆ, S. *et al.* Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. **Czech J. Food Sci**, v. 28, n. 3, p. 206-212, 2010.
- KOSAR, M. *et al.* Comparison of microwave assisted hydrodistillation and hydrodistillation methods for the analysis of volatile secondary metabolites. **Pharmaceutical Biology**, v. 43, n. 6, p. 491-495, 2005.
- KOUL, V. K. *et al.* Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon spp*). **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 11, p. 135-139, 2004.
- KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Preliminary study: kinetics of oil extraction from basil (*Ocimum basilicum*) by microwave assisted hydrodistillation and solvent free microwave extraction. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 49-53, 2016.

KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from *Pogostemon cablin* Benth: analysis and modelling of extraction kinetics. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 4, p. 46-54, 2017a.

KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Kinetic studies on extraction of essential oil from sandalwood (*Santalum album*) by microwave air-hydrodistillation method. **Alexandria Engineering Journal**, 2017b.

LETELLIER, M. *et al.* Optimization by factorial design of focused microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediment. **Fresenius J Anal Chem**, v. 364, p. 228-237, 1999.

LETELLIER, M.; BUDZINSKI, H. Microwave assisted extraction of organic compounds. **Analisis**, v. 27, p. 259-271, 1999.

LI, X. *et al.* An eficiente homogenate microwave assisted extraction of flavonols and anthocyanins from blackcurrant marc: optimization using combination of Plackett-Burman design and Box-Behnken design. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 834-847, 2016a.

LI, S. *et al.* Ionic liquid-mediated microwave-assisted simultaneous extraction and distillation of gallic acid, ellagic acid and essential oil from the leaves of *Eucalyptus camaldulensis*. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 8-18, 2016b.

LIEW, S. Q. *et al.* Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels. **Internation Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 426-435, 2016.

LUCIA, A. *et al.* Yield, chemical composition, and bioactivity of essential oils from 12 species of Eucalyptus on *Aedes aegypti* larvae. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 129, p. 107-114, 2008.

MA, C. *et al.* Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of essential oil and biphenyl cyclooctene lignans from *Schisandra chinensis* Baill fruits. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 8573-8580, 2011.

MANDAL, V.; MOHAN, Y.; HEMALATHA, S. Microwave assisted extraction – An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. **Pharmacognosy Reviews**, v. 1, n. 1, p. 7-18, 2007.

MANION, C. R.; WIDDER, R. M. Essentials of essential oils. **American Society of Health-System Pharmacists**, v. 74, n. 9, p. e153-e162, 2017.

MARAN, J. P. *et al.* Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 703-709, 2013.

MARAN, J. P. *et al.* Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 786-791, 2014.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samanbaia, Catalão – GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, 2014.

MILNER, C. P. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of the essential oils of Eucalyptus: a comparison with other methods. *Modern Methods of Plant Analysis*, v. 19. **Plant Volatile Analysis**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.

MIMOUNE, N. A.; MIMOUNE, D. A.; YATAGHENE, A. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus pinaster*. **Journal of Coastal Life Medicine**, v. 1, n. 1, p. 55-59, 2013.

MOCHI, V. T. **Efeito da temperatura de secagem no rendimento do óleo essencial e teor de 1,8-cineol presentes nas folhas de *Eucalyptus camaldulensis***. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. **Estatística aplicada e probabilidade para Engenheiros**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

NAVARRETE, A.; MATO, R. B.; COCERO, M. J. A predictive approach in modeling and simulation of heat and mass transfer during microwave heating: application to SFME of essential oil of *Lavandin Super*. **Chemical Engineering Science**, v. 68, p. 192-201, 2012.

OLIVEIRO-VERBEL, J.; NERIO, L. S.; STASHENKO, E. E. Bioactivity against *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae) of *Cymbopogon citratus* and *Eucalyptus citriodora* essential oils grown in Colombia. **Pest Manag Sci**, v. 66, p. 664-668, 2010.

PAVELA, R. Essential oils for the development of eco-friendly mosquito larvicides: a review. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 174-187, 2015.

PEARSON, M. The good oil: eucalyptus oil distilleries in Australia. **Australasian Historical Archaeology**, v. 11, 1993.

PERES, L. E. P. **Metabolismo secundário**, 2004. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/metabolismo-secundario-das-plantas/>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

PHUTDHAWONG, W. *et al.* Microwave assisted isolation of essential oil of *Cinnamomum iners* reinw. ex. bl.: Comparison with conventional hydrodistillation. **Molecules**, v. 12, p. 868-877, 2007.

REGNAULT-ROGER, C.; VINCENT, C.; ARNASON, J. T. Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. **The Annual Review of Entomology**, v. 57, p. 405-424, 2012.

REYES-JURADO, F. *et al.* Essential oils: antimicrobial activities, extraction methods, and their modeling. **Food Eng. Rev.**, v. 7, p. 275-297, 2015.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação micro-ondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012-1015, 2004.

SADC, Southern African Development Community. **Trade information brief: essential oils**, 2005.

SALGADO, A. P. S. P. *et al.* Avaliação da atividade fungitóxica de óleos essenciais de folhas de *Eucalyptus* sobre *Fusarium oxysporum*, *Botrytis cinerea* e *Bipolaris sorokiniana*. **Ciênc. Agrotec.**, v. 27, n. 2, p. 249-254, 2003.

SANTOS, A. S. *et al.* **Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório**. Comunicado técnico. Belém: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2004.

SAOUD, A. A. *et al.* Study of eucalyptus essential oil acquired by microwave extraction. The **Third World Congresso in Medicinal and Aromatic Plants for Human Welfare**, Thailand, 2003.

SAOUD, A. A.; YUNUS, R. M.; AZIZ, R. A. Exploration of essential oil extraction by using microwave technique. **Regional Symposium on Chemical Engineering**, University of Malaysia, 2002.

SARTORELLI, P. *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from two species of eucalyptus. **Phytotherapy Research**, v. 21, p. 231-233, 2007.

SEIXAS, F. L. *et al.* Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) by microwave induced heating. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 186-192, 2014.

SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SILVA, L. A. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

SILVA, P. R. S. **Estudo da cinética de crescimento de *Byssoschlamys fulva* em polpa de mamão: uma abordagem integrada com fenômenos de transferência de calor**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SILVA, P. H. M.; BRITO, J. O.; SILVA JÚNIOR, F. G. Potential of eleven *Eucalyptus* species for the production of essential oils. **Sci. Agric.**, n. 1, v. 63, p. 85-89, 2006.

SILVESTRE, A. J. D. *et al.* Analysis of the variation of the essential oil composition of *Eucalyptus globulus* Labill. from Portugal using multivariate statistical analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 6, p. 27-33, 1997.

SIRAMON, P.; OHTANI, Y.; ICHIURA, H. Chemical composition and antifungal property of *Eucalyptus camaldulensis* leaf oils from Thailand. **Rec. Nat. Prod.**, v. 7, n. 1, p. 49-53, 2013.

SLITI, S. *et al.* Leaf essential oils chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of *Eucalyptus camaldulensis* and *E. rudis* from korbous (Tunisia). **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 6, n. 3, p. 743-748, 2015.

SOARES, M. **Óleos vegetais e óleos essenciais na cosmética natural**. EWE, 2014. Disponível em: <<http://www.ewalquimias.com.br/index.php/2014/10/26/oleos-vegetais-e-oleos-essenciais-na-cosmetica-natural/>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

SU, Y. *et al.* Antifungal activities and chemical compositions of essential oils from leaves of four eucalypts. **Taiwan J. For Sci.**, v. 21, p. 49-61, 2006.

SUI, X. *et al.* Microwave irradiation to pretreat Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) for maintaining antioxidant content during storage and to extract essential oil simultaneously. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1399-1405, 2012.

TADINI, C. C. *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

TAKAHASHI, T.; KOKUBO, R.; SAKAINO, M. Antimicrobial activities of eucalyptus leaf extracts and flavonoids from *Eucalyptus maculata*. **Letters in Applied Microbiology**, v. 39, p. 60-64, 2004.

THAKKER, M. R.; PARIKH, J. K.; DESAI, M. A. Microwave assisted extraction of essential oil from the leaves of Palmarosa: multi-response optimization and predictive modelling. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 311-319, 2016.

TOLOZA, A. C. *et al.* Fumigant and repellent properties of essential oils and component compounds against permethrin-resistant *Pediculus humanus capitis* (Anoplura: Pediculidae) from Argentina. **Journal of Medical entomology**, n. 5, v. 43, p. 889-895, 2006.

TUREK, C.; STINTZING, F. Stability of essential oils: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 12, p. 40-53, 2013.

UNDATA. **Oil essential**. Disponível em: <[http://data.un.org/Data.aspx?q=oil+essential&d=ComTrade&f=\\_I1Code%3a34](http://data.un.org/Data.aspx?q=oil+essential&d=ComTrade&f=_I1Code%3a34)>. Acesso em: 16 jul. 2017.

VECCHIO, M. G.; LOGANES, C.; MINTO, C. Beneficial and healthy properties of *Eucalyptus* plants: a great potential use. **The Open Agriculture Journal**, v. 10, p. 52-57, 2016.

VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. **Óleo essencial de eucalipto**. USP: Documentos Florestais, n. 17, p. 1-26, 2003.

WANG, L.; WELLER, C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 300-312, 2006.

XI, J.; HE, L.; YAN, L. Kinetic modeling of pressure-assisted solvent extraction of polyphenols from green tea in comparison with the conventional extraction. **Food Chemistry**, v. 166, n. 1, p. 287-291, 2015.

XIAO, W.; HAN, L.; SHI, B. Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoid fro: radix astragali using response surface methodology. **Separation Science and Technology**, v. 43, p. 671-681, 2008.

XIOMARA, Y. R.; FERNANDO, C. M. O. Composición química y actividad antibacteriana del aceite esencial de las especies *Eucalyptus globulus* y *E. camaldulensis* de três zonas de Pamplona (Colombia). **Revista de la Facultad de Ciencias Básicas**, v. 10, n. 1, p. 52-61, 2012.

ZHAO, S.; ZHANG, D. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Eucalyptus* leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 443-451, 2014.

ZHENG, X. *et al.* Effect of process parameters of microwave assisted extracion (MAE) on polysaccharides yield from Pumpkin. **Journal of Northeast Agricultural University**, v. 18, n. 2, p. 79-86, 2011.

ZINI, C. A. **Estudos dos compostos voláteis de algumas espécies de eucalipto através do uso de microextração em fase sólida no modo headspace**. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.