



17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE VETIVER OBTIDO POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Gustavo Nunes Rocha

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. ampus Central. CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil,
E-MAIL: guga@enq.ufrgs.br

Palavras Chave: Vetiver; extração supercrítica; óleo essencial

Resumo: É conhecido que a utilização de diferentes métodos e/ou solventes no processo de extração de óleos essenciais podem levar a produtos com diferenças significativas em sua composição básica, devido às diferenças de afinidade entre os compostos presentes na matriz vegetal e os diversos solventes ou fluidos de arraste. Assim, conforme o procedimento utilizado, haverá rendimento “preferencial” de certos compostos em relação aos demais, alterando significativamente a qualidade do óleo obtido, uma vez que sua nota olfativa é decorrente da interação de dezenas de compostos. O processo de extração de óleos essenciais por dióxido de carbono (CO₂) supercrítico é uma técnica muito promissora, uma vez que evita a degradação térmica e a presença de resíduos de solventes no extrato. Entretanto, muitas vezes leva à co-extração de compostos indesejados, principalmente ácidos graxos e compostos não voláteis. Esta característica, no entanto, é altamente influenciada pelas condições de processo. Este estudo pretende demonstrar a influência de variáveis de processo (pressão e tempo de extração) na composição do óleo de vetiver (*Vetiveria zizanioides*) obtido por extração com CO₂ supercrítico através de um planejamento 2^k, com dois parâmetros em dois níveis. Como indicadores de qualidade propõe-se a monitoração das concentrações de β-vetiveno, β-vetivona, khusimol, α-vetivona, isovalencenol e ácido zizanoico, sendo que a análise será efetuada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. O balanço entre rendimento e seletividade, com o objetivo de maximizar a concentração de compostos de interesse e minimizar a concentração de compostos indesejados é discutido.

1 INTRODUÇÃO

O vetiver é uma gramínea perene originária da Índia que, atualmente, cresce de forma selvagem ou cultivada em diversas regiões tropicais e subtropicais da Ásia, Oceania, África, América Central e América do Sul. O cultivo de vetiver tem sido estudado e utilizado no combate à erosão de solos e na remediação de solos contaminados por metais pesados (1,2), enquanto o óleo extraído de suas raízes é

altamente valorizado na indústria de perfumaria devido à sua nota olfativa amadeirada e ao seu alto poder de fixação para formulações demasiadamente voláteis. O óleo de vetiver é empregado ainda em aromaterapia e como aromatizante em conservas, bem como condimento em algumas bebidas. Suas propriedades antioxidantes (3) têm sido pesquisadas e confirmadas.

O óleo de vetiver é tradicionalmente extraído das raízes da planta por destilação a vapor em um

processo que dura em torno de doze horas (4), originando um óleo de composição altamente complexa, com mais de uma centena de compostos identificados (4,5), sendo principalmente terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados.

O processo de Extração por Fluido Supercrítico (ESC), particularmente com o uso de CO₂ como fluido de extração, tem sido amplamente estudado e já é empregado na obtenção de extratos naturais, uma vez que esse método reduz os riscos de degradação térmica e de hidrólise e evita a contaminação do extrato com solventes orgânicos (6,7), efeitos normalmente verificados nos processos de extração por destilação a vapor e extração por solvente.

O CO₂ supercrítico é obtido através da compressão e aquecimento simultâneos do fluido a valores acima do ponto crítico (P_c=73,8 bar, T_c=31,06°C). O CO₂ supercrítico possui baixa viscosidade e uma densidade semelhante à de líquidos, tornando-o adequado à utilização como solvente. Além disso, possui uma alta capacidade de variação de densidade conforme as condições de pressão e temperatura, permitindo que sua seletividade seja ajustada de acordo com os compostos que se deseja extrair.

É conhecido, entretanto, que a utilização de diferentes métodos e/ou solventes no processo de extração podem levar a produtos com diferenças significativas em sua composição básica. Isso se dá devido às diferenças de afinidade entre os compostos que se deseja extrair e os diversos solventes ou fluidos de arraste, fato evidenciado pela diferença de solubilidade entre esses compostos. Assim, conforme o procedimento utilizado, haverá rendimento “preferencial” de certos compostos em relação aos demais.

Esse fato é particularmente importante no processo de extração de óleos essenciais a partir de plantas aromáticas. Isso acontece porque o odor característico de uma planta é resultado da interação de dezenas ou até centenas de compostos, fazendo com que diferenças na relação de concentração destes compostos leve a variações nas características olfativas do material.

Ao se propor a utilização de uma nova técnica de extração de um óleo essencial já estabelecido comercialmente torna-se necessário perguntar se o produto obtido é comparável, diferente ou melhor que o produto estabelecido no mercado.

Essa questão foi levantada por Reverchon em sua revisão (7) sobre o processo de extração supercrítica, sendo verificado que, em geral, os autores reportam a obtenção de produtos com diferenças significativas entre os óleos essenciais extraídos por ESC e os

extraídos por outros métodos (7-10). Muitos autores relatam a presença de altas concentrações de parafinas e outros compostos de alto peso molecular, que reduzem a qualidade do óleo (11-13). Entretanto, alguns destes autores reportam que, com a manipulação adequada das variáveis de processo, produtos similares ou até superiores aos comerciais foram obtidos (11-13).

Embora outros estudos tenham sido feitos sobre a obtenção de óleo essencial por extração supercrítica da raiz de vetiver (4,9,10,14,15), estes estudos se referiram à composição do óleo obtido sob condições específicas, normalmente em pontos de alto rendimento. Martínez et al. obtiveram óleo de vetiver a 200 bar e 40°C. Nessas condições, foi obtido um extrato com concentrações de ácidos carboxílicos, em especial ácido zizanóico, muito superiores aos encontrados tanto no óleo comercial produzido no Brasil quanto nos óleos das variedades Haiti, Bourbon e Java, obtidos por destilação a vapor e tidos como padrões internacionais (16). A presença de ácidos e hidrocarbonetos no óleo de vetiver é indesejada para aplicação em perfumaria, uma vez que estes compostos possuem baixas propriedades sensoriais.

Este estudo pretende analisar a influência da variação dos parâmetros de processo sobre a composição do óleo de vetiver produzido a partir de plantas cultivadas no Rio Grande do Sul.

Diversos fatores podem influenciar na composição de óleos obtidos por ESC, entre eles a pressão, a temperatura e o tempo de extração (7,11,12), a variedade da planta, o local de cultivo (17), o tempo de cultivo, condições ambientais durante o cultivo (15), etc. Destes, optou-se por estudar a pressão, o tempo de extração e, em um segundo momento, a temperatura, por se acreditar que estas seriam as variáveis mais significativas para o caso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. As raízes de vetiver utilizadas são provenientes da plantação experimental da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - CIENTEC, localizada na cidade de Cahoeirinha (Rio Grande do Sul, Brasil). O fluido de processo utilizado para a extração foi dióxido de carbono (CO₂) grau USP (White Martins). O solvente utilizado no coletor foi Acetona grau padrão analítico - PA (Labsynth).

Preparação da Matéria-Prima. Após a retirada das plantas do solo, procedeu-se uma lavagem das raízes e uma secagem, da planta inteira, por 30 dias à sombra.

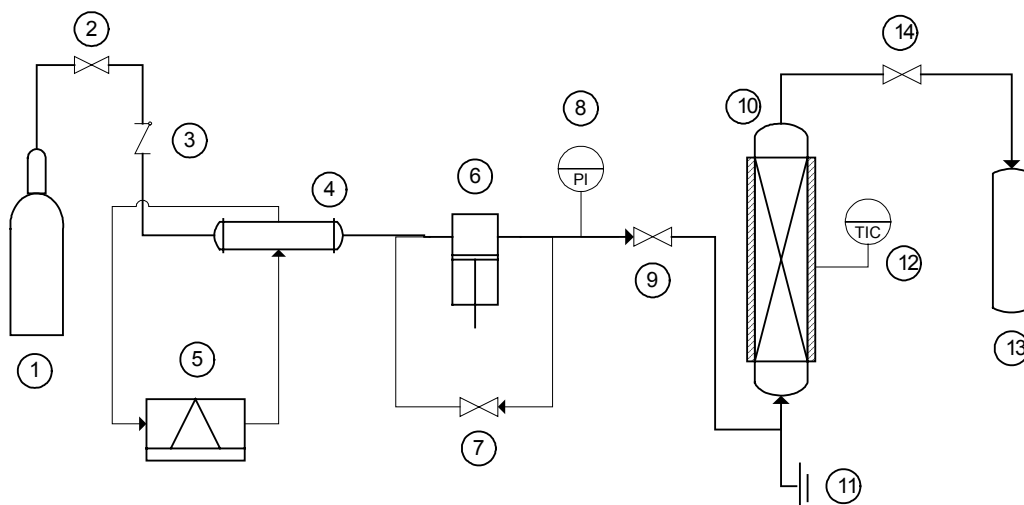


Figura 1. Representação esquemática do sistema de seleção por extração supercrítica. 1. cilindro de CO₂; 2. válvula de abertura do cilindro; 3. válvula de retenção; 4. trocador de calor tipo duplo tubo; 5. unidade de pré-refrigeração; 6. bomba de pistão; 7. regulador de contra pressão; 8. Manômetro; 9. válvula de liberação de fluxo; 10. Extrator; 11. disco de ruptura; 12. indicador e controlador de temperatura do extrator; 13. vaso coletor; 14. válvula de expansão.

Após, as raízes foram separadas do resto da planta e guardadas em sacos plásticos. Para efetuar os experimentos, as raízes guardadas foram separadas, congeladas por imersão em Nitrogênio líquido (AGA) e então moídas em um moinho de facas (Mecanofar, mod. MF160), sendo então ensacadas e guardadas à temperatura de -10°C (dez graus Celsius negativos) até o procedimento de extração.

Equipamento de Extração. As extrações estão sendo efetuadas em um Sistema de Seleção por Extração Supercrítica (Autoclave Engineers) pertencente à CIENTEC. A unidade é composta por uma bomba de pistão (Thermo Separation, Mod. 396), uma unidade de pré-refrigeração de CO₂ (Julabo, mod. F25), um extrator com aquecimento por resistência elétrica com capacidade para 75 cm³ e um coletor com capacidade para 15 cm³. Foi necessária a alteração do design original da unidade de modo a minimizar perdas de extrato ao longo da tubulação, evitando, assim, possíveis distorções na composição do óleo obtido. Assim, desviou-se a tubulação após o extrator, eliminando o coletor original e instalando um coletor diretamente após o extrator. Para melhorar a recuperação do extrato optou-se por utilizar acetona no coletor, fazendo com que o tubo de descarga do extrator ficasse imerso neste solvente. O fluxograma final do equipamento é apresentado na Figura 1.

Procedimento de Extração. Cerca de 12,0 g de raiz de vetiver previamente preparadas eram pesadas em uma balança analítica (Bell Engineering) e inseridas no extrator, sendo levemente compactadas. O sistema

era fechado e então inserido cerca de 7 ml de acetona no coletor. O equipamento era então ligado e, após atingir as condições de operação, a válvula de expansão do extrator era aberta, mantendo-se um fluxo constante ao longo do tempo de extração determinado. Finalizado o tempo de extração, o equipamento era desligado, despressurizado e aberto para o recolhimento das raízes esgotadas. As raízes eram então novamente pesadas na balança eletrônica. A válvula de expansão e a tubulação a jusante desta eram lavadas com acetona PA, sendo que o líquido resultante era recolhido e adicionado à amostra presente no coletor. A amostra era então fechada e conservada sob refrigeração para futura análise cromatográfica.

A determinação da massa total de extrato foi obtida pela diferença entre a massa de raiz inserida no extrator e a massa de raiz esgotada. O rendimento do processo foi calculado através da relação entre a massa de extrato e a massa total de raiz inserida no extrator.

Para se analisar o efeito da variação dos parâmetros pressão (P) e tempo de extração (t_{ex}) no rendimento e na composição do extrato, optou-se por um planejamento 2^k , onde k é o número de fatores (variáveis) que serão analisados em dois níveis: nível inferior (-): P=1200 psi, t_{ex} =30 min e nível superior (+): P=2900 psi, t_{ex} =150 min

Em um segundo momento será incluído no estudo a análise da variável temperatura (T) para 40°C e 50°C.

Caracterização dos extratos. A composição dos extratos deverá ser obtida por cromatografia gasosa

acoplada a espectrometria de massa (CG/EM). O equipamento a ser utilizado será disponibilizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. O procedimento de caracterização de óleos essenciais através de cromatografia gasosa com espectrometria de massas é amplamente utilizado, conforme pode ser observado na literatura (3,4,7,9,10-12,14,15,18). Este foi o procedimento adotado, sozinho ou em conjunto, por diversos autores que pesquisaram a composição do óleo de vetiver (3,4,9,10,14,15). A caracterização do extrato será feita em relação aos compostos α - e β -vetivona, β -vetiveno, khusimol, isovalencenol e ácido zizanólico, considerados componentes característicos do óleo de vetiver (16).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Rendimento. Os rendimentos de processo obtidos na primeira parte do planejamento (temperatura constante) são apresentados na tabela 1. Como se pode observar, tanto a pressão quanto o tempo de extração são parâmetros fundamentais na determinação do rendimento do processo. O aumento de rendimento com o aumento da pressão, a temperatura constante, pode ser explicado pelo aumento da densidade do CO₂. É conhecido que o aumento na densidade do CO₂ é diretamente relacionado com o aumento do poder solvente do fluido, ocasionando a dissolução, além dos compostos mais voláteis, de compostos de baixa volatilidade insolúveis em densidades menores (7,11,12). O aumento do rendimento em função do aumento do tempo de extração pode ser explicado pelo tempo de difusividade dos compostos na matriz sólida. Um tempo maior de extração irá acarretar na remoção de uma maior quantidade dos compostos solúveis da matriz, fato que se evidencia até o esgotamento dos materiais solúveis.

Composição. O aumento da pressão e do tempo de extração leva a um maior rendimento do processo. Entretanto, muitas vezes o rendimento superior obtido

Tabela 1. Rendimento de extratos de vetiver obtidos por extração com CO₂ supercrítico a diferentes pressões e tempos de extração.

Ensaio	P (psi)	t _{ex} (min)	Rendimento (%)
1	-	-	1,26
2	+	-	2,11
3	-	+	1,44
4	+	+	3,03

Nível superior (+): P=1200 psi, t_{ex}=30 min. Nível inferior (-): P=2900 psi, t_{ex}=150 min

é devido à coextração de compostos indesejados, reduzindo a qualidade do óleo. O aumento da pressão, além de favorecer a extração de sesquiterpenos oxigenados de interesse, como álcoois e cetonas, pode acarretar também na extração de maiores concentrações de ácidos carboxílicos e parafinas menos solúveis. A presença destes compostos é indesejada, uma vez que pouco ou nada contribuem para a nota olfativa do óleo de vetiver. A coextração destes compostos também pode ser beneficiada pelo aumento do tempo de extração uma vez que, muitas vezes, estes compostos apresentam tempos de difusão superiores aos verificados nos compostos de interesse. Este comportamento foi observado por Reverchon et al. (11) na extração de óleo de sálvia, onde foi verificado que compostos mais leves (com massas moleculares reduzidas) possuem tempos de difusão inferiores aos observados nos compostos mais pesados (com massas moleculares superiores), sendo, portanto, extraídos mais rapidamente da matriz vegetal. Os dados obtidos neste estudo são apresentados nas figuras 2 e 3. Estes dados são representativos para este estudo uma vez que tanto o óleo de vetiver quanto o de sálvia apresentam as mesmas famílias de compostos (terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados), bem como apresentam a mesma

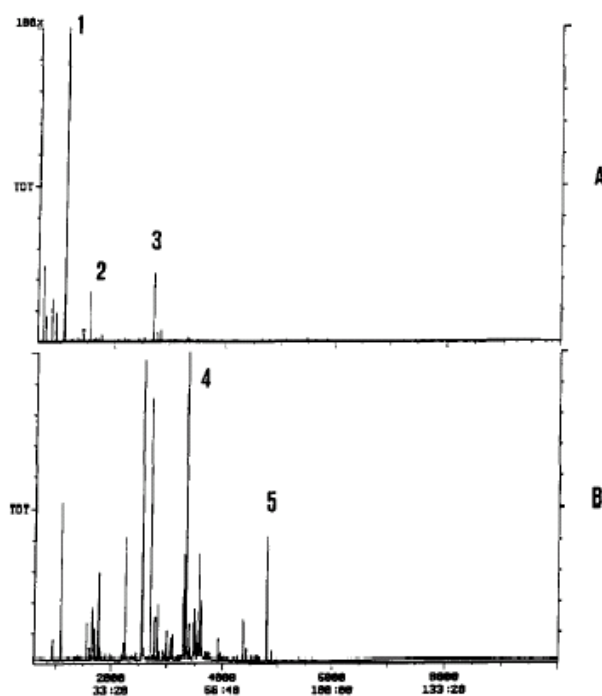


Figura 2. CG cromatograma ilustrando a evolução da composição do óleo de sálvia em função do tempo de extração. Partículas de sálvia de 0,25 mm de diâmetro médio. (A), fração de óleo obtida após 20 min. de tempo de extração; (B), fração de óleo obtida na faixa de 200 a 350 min de tempo de extração. (Adaptado da referência 11).

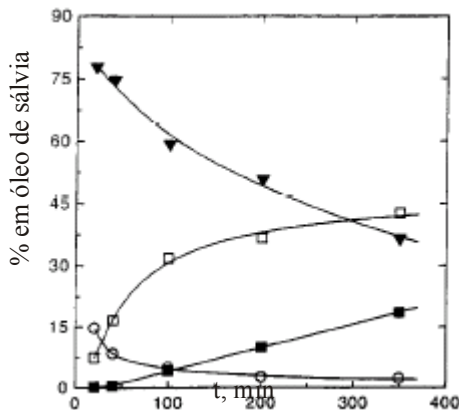


Figura 3. Variação da composição do óleo de sálvia em função do tempo de extração. ○, terpenos; ▼, terpenos oxigenados;

□, sesquiterpenos; ■, sesquiterpenos oxigenados. (Adaptado da referência 11).

característica de difusão interna como fator preponderante na transferência de massa. Segundo Liendo (14), o modelo matemático proposto por Reverchon para a extração supercrítica do óleo de sálvia mostrou-se adequado para descrever a extração supercrítica do óleo de vetiver.

Dos compostos responsáveis pela nota olfativa característica do óleo de vetiver, o α - e β -vetivona, o β -vetiveneno, o khusimol e o isovalencenol são os compostos mais abundantes, sendo utilizados como indicadores da qualidade do óleo (16). O ácido zizanóico, embora presente em concentrações significativas no óleo de vetiver comercial (16), possui características olfativas pobres. Devido ao fato de o ácido zizanóico possuir diferenças de solubilidade e de tempo de difusão em relação aos compostos de interesse, será possível otimizar a extração do óleo de vetiver em relação ao rendimento e à seletividade do processo.

4 CONCLUSÕES

O rendimento da extração de óleo de vetiver é altamente influenciado pela pressão e pelo tempo de extração. Os resultados obtidos até o momento e as analogias efetuadas com relação a outros óleos sugerem a possibilidade de se efetuar uma otimização do balanço entre rendimento e seletividade. Este objetivo será o foco da continuidade deste trabalho.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CIENTEC por ceder o sistema de extração para que os trabalhos aqui

descritos pudessem ser efetuados. Este trabalho está sendo parcialmente financiado pela CAPES.

REFERÊNCIAS

- (1) Dalton, P. A., Smith, R. J., Truong, P. N. V. Vetiver grass hedges for erosion control on a cropped flood plain: hedge hydraulics. **Agricultural Water Management**, n. 31, p. 91-104, 1996.
- (2) Wilde, E. W., Brigmon, R. L., Dunn, D. L. Heitkamp, M. A., Dagnan, D. C. Phytoextraction of lead from firing range soil by Vetiver grass. **Chemosphere**, n.61, p. 1451-1457, 2005.
- (3) Kim, H. J.; Chen, F.; Wang, X.; Chung, H. Y.; Jin, Z. Evaluation of antioxidant activity of vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) oil and identification of its antioxidant constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 53, p. 7691-7695, 2005.
- (4) Martinez, J.; Rosa, P. T. V.; Menut, C.; Leyder, A.; Meireles, M. A. A. Supercritical fluid extraction from brazilian vetiver (*Vetiveria zizanioides*) roots. In: V ENCONTRO BRASILEIRO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.
- (5) Anonis, D. P. Woody notes in perfumery – Vetiver and derivatives. Part I. **Perfumer e Flavorist**, v. 29, p. 30-36, mai. 2004
- (6) Taylor, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- (7) Reverchon, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. 10, p. 1-37, 1997.
- (8) Brunner, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. Darmstadt: Steinkopff, 1994.
- (9) Costa, T. S.; Corrêa, N. C. F.; Machado, N. T.; França, L. F. Extração de óleos essenciais de vetiver (*Vetiveria Zizanioides*) e pripricoa (*Cyperus sesquiflorus*). In: V ENCONTRO BRASILEIRO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.
- (10) Martinez, J.; Rosa, P. T. V.; Menut, C.; Leyder, A.; Meireles, M. A. A. Valorization of Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 52, p. 6578-6584, 2004.
- (11) Reverchon, E.; Taddeo, R.; Della Porta, G. Extraction of sage oil by supercritical CO₂: influence of some process parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**. N. 8, p. 302-309, 1995.

- (12) Moldão-Martins, M; Palavra, A.; Beirão da Costa, M. L.; Bernardo-Gil, M. G. Supercritical CO₂ extraction of *Thymus zygis* L. subsp. *Sylvestris* aroma. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. 18, p. 25-34, 2000.
- (13) Francisco, J. C., Danielsson, B., Kozubek, A., Dey, E. S. Extraction of Rye Bran by supercritical carbon dioxide: influence of temperature, CO₂, and cosolvent flow rates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 53, p. 7432-7437, 2005.
- (14) Liendo, M.A., *Extração com CO₂ Supercrítico do Óleo de Vetiver*, Dissertação de Mestrado, Dptº de Engenharia Química, UFRGS, 2003.
- (15) Massardo, D. R.; Senatore, F.; Alifano, P.; Del Giudice, L.; Pontieri, P. Vetiver oil production correlates with early root growth. **Biochemical Systematics and Ecology**, n. 34, p. 376-382, 2006.
- (16) International Standard ISO 4716, Oil of Vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash], Suíça, 2002.
- (17) Adams, R. P.; Pandey, R. N.; Dafforn, M. R.; James, S. A. Vetiver DNA-fingerprinted cultivars: effects of environment on growth, oil yields and composition. **Journal of Essential Oil Research**, n. 15, p. 363-371, 2003.
- (18) Merfort, I. Review of the analytical techniques for sesquiterpenes and sesquiterpene lactones. **Journal of Chromatography A**, n. 967, p. 115-130, 2002.