



SEPARAÇÃO DO α -TERPINEOL E LIMONENO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA USANDO ADSORÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Palavras-chave: adsorção, alfa-terpineol, CO₂ supercrítico

Natália Thomé Bacchi, Julian Martinez

Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP

INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de frutas cítricas, produzindo, em média, no ano de 2019, 17 milhões de toneladas, sendo o estado de São Paulo o principal produtor, com 13 milhões de toneladas [1]. O principal destino da colheita, correspondendo a 96% desta, é a geração de suco de laranja, a *commodity* da fruta. Entretanto, com isso são geradas milhões de toneladas de resíduos agroindustriais, visto que a casca e o bagaço, que não são utilizados para o suco, correspondendo a 50% da massa da laranja [2].

Dessa forma, é compulsório desenvolver outros produtos a partir dos resíduos gerados na cadeia da laranja, dado a grande geração destes. Entre estes produtos, destaca-se a obtenção de óleos essenciais a partir da casca da laranja. Os óleos essenciais são compostos por centenas de substâncias que se combinam em diferentes frações, caracterizando cada óleo, e também podem ser caracterizados pela presença de duas principais frações, uma volátil e outra não volátil [3].

A fração volátil representa a maior parte do óleo essencial e é composta por substâncias de baixo peso molecular, por exemplo, monoterpenos, sesquiterpenos, fenilpropanóides e ésteres. Já a fração não volátil, além de ser minoritária, é composta por ceras, esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos [3].

A importância e aplicabilidade dos óleos essenciais na indústria se deve, justamente, à fração volátil cujas substâncias e seus derivados são aromáticos, sendo largamente utilizados nas indústrias farmacêutica e alimentícia em produtos como loções, perfumes, sabonetes, goma de mascar, doces e sorvete [4].

O óleo essencial de laranja tem 21 compostos diferentes, sendo o limoneno o majoritário (concentração superior a 95%), seguido de mirceno e octanal (concentrações em torno de 1%) e pelos compostos com concentração inferior a 1%, a saber, pineno, valenceno, decanal, sabineno, nonanal, linalol, geranial, neral, terpineol, etanol, etil butirato, citronelal, dodecanal, hexanal, nootkatone, beta-cariofileno, beta e alfa-sinensal [5].

Nota-se, entretanto, que o limoneno, presente na forma enantiomérica R-(+)-limoneno ou D-limoneno, apesar de ter o odor de limão desejado para aplicações industriais, é caracterizado por ter baixa solubilidade em água e propensão a reações de polimerização e autoxidação catalisada por luz e oxigênio, formando sabores estranhos indesejados [6]. Dessa forma, a conversão do limoneno a alfa-terpineol, seu composto oxigenado, é uma alternativa interessante para a manutenção do odor de limão sem os problemas de instabilidade e oxidação do limoneno, sendo que isso pode ser atingido através da bioconversão do limoneno [7].

Com o óleo biotransformado, utiliza-se da adsorção, uma operação de transferência de massa, para realizar a separação do alfa-terpineol do óleo, que ainda pode conter limoneno. Nesta operação, o alfa-terpineol fica retido na fase estacionária e o limoneno presente no óleo permanece na fase móvel, devido às forças atrativas geradas pela diferença de atração dos componentes da amostra analisada pela superfície da fase estacionária, que contém o material adsorvente [8].

A combinação desta técnica com o uso de fluido supercrítico tem como objetivo aperfeiçoar o fracionamento do alfa-terpineol do óleo com limoneno, pois facilita a extração de substâncias de maior pressão de vapor e baixos peso molecular e polaridade, pela solubilidade destas em CO_2 pressurizado [9]. Obtendo-se, portanto, maior eficiência da operação de adsorção, a qual será analisada através de tratamentos estatísticos dos resultados obtidos.

OBJETIVO

A separação do alfa-terpineol e limoneno de óleo essencial de laranja vem sendo estudada, principalmente, pelo fato de que o limoneno, principal composto do óleo essencial de laranja e aromático, pode sofrer oxidação e é instável, o que torna o alfa-terpineol, derivado do limoneno e também aromático, um composto vantajoso. O presente trabalho foi

desenvolvido utilizando a adsorção com CO_2 supercrítico como método de separação, pois este torna mais fácil a extração de substâncias de maior pressão de vapor e baixos peso molecular e polaridade, devido à maior solubilidade destas em CO_2 pressurizado. Além disso, foram analisadas as influências de parâmetros como pressão (80, 130 e 180 bar), temperatura (40, 50 e 60°C) e materiais adsorventes (óxido de alumínio e zeólita) na separação dos compostos, utilizando-se de análises cromatográfica (cromatografia gasosa) e estatística (ANOVA e, se necessário, Teste de Tukey).

CONSIDERAÇÕES

Devido à pandemia de COVID-19 e à quarentena decretada no Estado de São Paulo, as quais afetaram diretamente o andamento do presente trabalho, não foi possível realizar a parte experimental prevista no projeto, apenas a revisão bibliográfica.

AGRADECIMENTOS



- [1] EMBRAPA. **Tabela – Produção brasileira de laranja em 2019**. Brasília, DF: Embrapa Mandioca e Fruticultura (CNPMPF), 2019. Disponível em: http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/laranja/b1_laranja.pdf. Acesso em: 17 Fev. 2021.
- [2] ALEXANDRINO, A. M. et al . Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000200026>. Acesso em: 17 Fev. 2021.
- [3] LUQUE DE CASTRO, M. D.; JIMÉNEZ-CARMONA, M. M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, V. Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. **TRAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 708–716, 1999.
- [4] CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v. 16, n. 3, p. 224-228, 1993.
- [5] HAYPEK, E. et al. Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 17, n. 4-7, p. 705-712, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322000000400034>. Acesso em: 15 Nov. 2020.
- [6] SOUSA, G. M. **Produção e Avaliação do Potencial Biológico dos Enantiômeros de Alfa-Terpineol**. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, p. 129, 2018. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/332329/1/Sousa_GardeniaMartinsDe_D.pdf Acesso em: 15 Nov. 2020.

[7] MARÓSTICA JUNIOR, M. R. **Biotransformação de terpenos para a produção de compostos de aroma e funcionais**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, p. 182, 2006. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/256710>. Acesso em: 20 Dez. 2020.

[8] FERRUA, F. Q. **Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo**. 2001. 431p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/254880>>. Acesso em: 17 Fev. 2021.

[9] MARQUES, T. M.; DE SOUZA, F. M.; ESPINHEIRA, M. J. C. L. Revisão Bibliográfica Sobre os Diferentes Métodos de Extração de Óleo Essencial. *In*: FARIA, A. N. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, p. 10 – p. 17.