

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o ensino da Ciência visa a compreensão da Ciência e da Tecnologia, das suas inter-relações e das suas implicações na Sociedade. A educação em Ciência, para além da aprendizagem de um conjunto de conhecimentos e de processos científicos, preocupa-se também em garantir que tais aprendizagens se tornem úteis no dia-a-dia, numa perspetiva de ação, no sentido de contribuírem para o desenvolvimento pessoal e social dos indivíduos.

Assim, é cada vez maior o apelo à abordagem de situações-problema que possam permitir a construção sólida do conhecimento e a reflexão sobre os processos da Ciência e da Tecnologia, bem como as suas inter-relações com a Sociedade. Este tipo de abordagem pretende facultar uma aprendizagem nos domínios científico e tecnológico que possibilite uma melhor compreensão por parte do aluno.

O tema dos óleos essenciais, objeto de estudo deste trabalho, permite abordagens inseridas no circuito Sociedade, Tecnologia e Ciência, quer pelos conteúdos pertinentes quer pela componente experimental envolvida, fatores importantes para a motivação do aluno.

### 1.1. Aspetos gerais sobre os óleos essenciais

O estudo de substâncias extraídas de plantas tem-se mostrado imprescindível ao longo do tempo, seja pela grande diversidade biológica existente em todo o mundo ou pelas potencialidades que as mesmas apresentam.

Neste contexto, os óleos essenciais representam uma alternativa viável em diversos trabalhos envolvendo substâncias de origem vegetal.

Atualmente, os óleos essenciais são caracterizados e utilizados na indústria de cosméticos, na indústria farmacêutica, entre outras.

O termo “óleo essencial” é utilizado para designar líquidos oleosos voláteis, providos de aroma forte, quase sempre agradável, extraídos de plantas por alguns processos específicos, sendo o mais frequente a destilação por arrastamento de vapor de água.

### 1.1.1. Definição e características

A *Internacional Standart Organisation (ISO)*, na sua reunião plenária realizada em março de 1968, em Lisboa, definiu óleos essenciais como sendo misturas complexas de substâncias voláteis, geralmente odoríferas e líquidas, que aparecem em certas plantas ou partes específicas de plantas e que são obtidos, geralmente, por destilação por arrastamento de vapor de água ou por prensagem dos pericarpos de frutos cítricos (laranja, limão, etc.).

Quimicamente, os óleos essenciais são misturas homogéneas formadas por uma quantidade variada de substâncias orgânicas de diferentes funções: terpenos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, furanos e ácidos orgânicos.

Tais compostos podem estar presentes em diferentes concentrações, variando de baixíssimas quantidades a quantidades elevadas.

Estes óleos são solúveis em solventes apolares, como o éter. Em água, eles apresentam solubilidade limitada, mas o suficiente para aromatizar as suas soluções aquosas.

### 1.1.2. Processos de extração

Os métodos de extração dos óleos essenciais variam de acordo com a parte da planta em que ele se encontra, bem como com a proposta de utilização do mesmo. Os mais comuns são: enfloração, arrastamento por vapor de água, extração por solventes orgânicos, prensagem e extração por fluido supercrítico.

No presente trabalho utilizou-se a extração por arrastamento de vapor de água.

### 1.1.3. Extração por arrastamento de vapor de água

A extração por arrastamento de vapor é a melhor alternativa (com baixo custo) na obtenção de óleos essenciais, já que se trata de uma destilação simples e os óleos obtidos apresentam elevada pureza em voláteis.

A extração por arrastamento de vapor pode ser realizada de três formas, sendo a hidrodestilação e a destilação por arrastamento de vapor de água as mais utilizadas. Na primeira, o material a ser destilado permanece diretamente em contato com a água em ebulição enquanto, na segunda, a matéria-prima é submetida a uma corrente de vapor proveniente de uma caldeira. Independentemente da forma de extração, o vapor promove a quebra das bolsas intercelulares que contém o óleo essencial e o arrasta; a mistura dos vapores de óleo e água, ao condensar separam-se devido à diferença de densidade.

Devido à facilidade na montagem, a extração de óleos essenciais ao nível laboratorial é feita por hidrodestilação, onde é utilizado um balão contendo matéria-prima e água, acoplado a um sistema extrator, como o extrator de Clevenger. Tal procedimento foi utilizado neste trabalho.

### 1.1.4. Análise dos componentes dos óleos essenciais

A análise química de separação e identificação dos constituintes dos óleos é feita por meio de técnicas de cromatografia gasosa, cromatografia líquida de elevada eficiência e espectroscopia.

## 1.2. Óleo essencial dos citrinos

Existem muitos tipos de frutos cítricos, e portanto, há muitas variações na composição do óleo essencial dos citrinos. No entanto, em quase todos os óleos cítricos, o componente mais abundante é o limoneno.

### 1.2.1. Limoneno

Os óleos essenciais da laranja tendem a conter maior concentração de limoneno, seguidamente, temos o limão e a lima.

Os óleos cítricos, além do limoneno, contêm também outros componentes em concentrações mais baixas, como por exemplo: o pineno, o mirceno e o terpineno.

De todo o óleo produzido pela casca da laranja, aproximadamente, 90 % é limoneno e no caso da casca do limão só 65 - 70 %, aproximadamente, é limoneno.

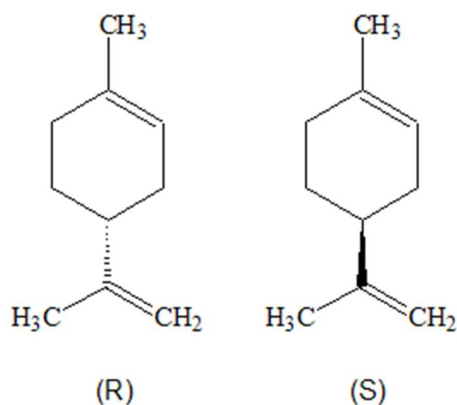
O limoneno ( 1-metil-4-isopropenilhexeno, segundo a nomenclatura IUPAC) é um hidrocarboneto natural, cíclico e insaturado, fazendo parte da família dos terpenos, classe dos monoterpenos, de fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ .

Apresenta-se à temperatura ambiente como um líquido, límpido, incolor e oleoso.

A molécula de limoneno apresenta quiralidade, ou seja, é opticamente ativa.

Curiosamente, os dois enantiómeros podem ser facilmente diferenciados através do odor, o D(ou +)-limoneno possui odor a laranja e o L( ou -)-limoneno possui odor a limão.

A nomenclatura IUPAC correta é R-limoneno e S-limoneno, como se mostra na figura 1.1.



**Figura 1.1** – Fórmula de estrutura do limoneno

O limoneno tem propriedades físicas indicadas na tabela seguinte:

**Tabela 1.1** – Propriedades físicas do limoneno

<b>Propriedades</b>	
Massa molar	136,24 g/mol
Densidade relativa (água = 1,00)	0,84 g/cm <sup>3</sup>
Rotação óptica	87° - 102°
Ponto de fusão	- 74,35 °C
Ponto de ebulição	176 °C

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia aqui utilizada foi baseada, principalmente, em propriedades físico-químicas e eletroquímicas para a caracterização do componente maioritário do óleo da laranja e do limão.

### 2.1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e estudar o óleo essencial extraído dos citrinos.

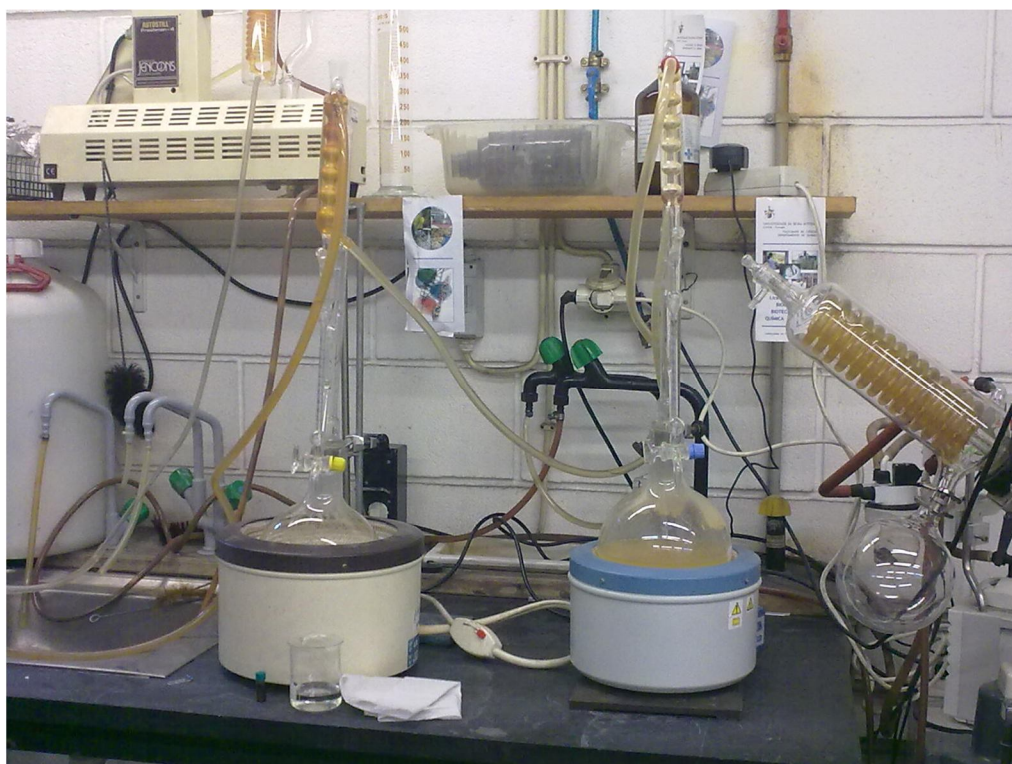
Para tal, será necessário cumprir os objetivos específicos seguintes:

- ✓ Extrair quantitativamente óleo essencial dos frutos
- ✓ Caracterizar fisicamente os componentes do óleo, usando cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa.

## 2.2. Equipamentos

### 2.2.1. Sistema extrator

Para a extração do óleo essencial da laranja e do limão, utilizou-se a hidrodestilação com extrator de Clevenger, utilizado para extrair óleos menos densos do que a água, conectado a um balão de fundo redondo de 2 000 mL, tendo uma manta de aquecimento como fonte geradora de calor (Figura 1).

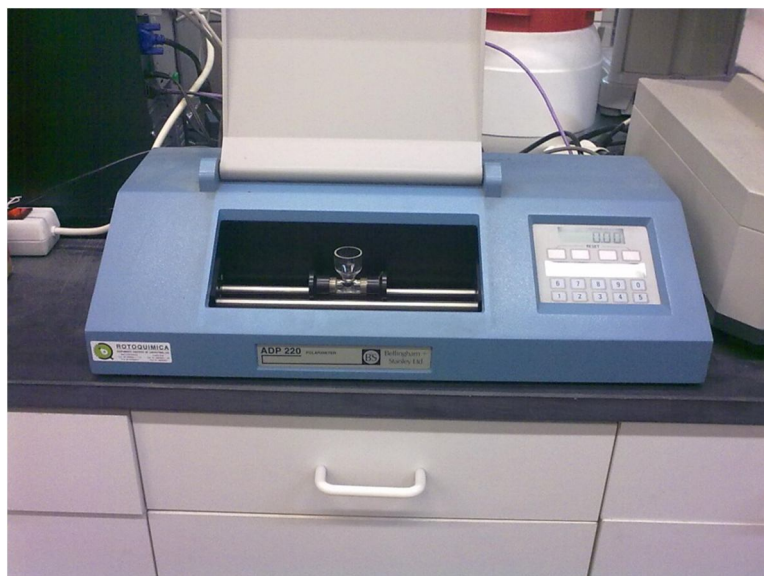


**Figura 2.1** – Sistema utilizado na extração do óleo essencial da laranja e do limão

### 2.2.2. Atividade ótica

A atividade ótica é uma propriedade de determinados compostos químicos que desviam o plano da luz polarizada, desvio esse que tem um valor característico para cada composto.

A atividade ótica é medida através de um aparelho chamado polarímetro.



**Figura 2.2** – Polarímetro utilizado para medir a atividade ótica

### 2.2.3. Cromatografia gasosa agrupada a espectroscopia de massa

Os óleos essenciais foram analisados por cromatografia gasosa agrupada à espectroscopia de massa.

### 2.3. Materiais

Casca de 4 laranjas e 4 limões

Extrator de Clevenger

Balão de fundo redondo de 2 000 mL

Manta de aquecimento

Reguladores de ebulição

Tubos de borracha

Suporte Universal

Garras e nozes

Água destilada

## 2.4. Metodologia experimental

A seguir descrevem-se os procedimentos efetuados experimentalmente para a realização deste trabalho.

### 2.4.1. Extração, tratamento e armazenagem do óleo essencial da laranja e do limão

Para a extração do óleo essencial da laranja e do limão, utilizou-se casca, cortada finamente, de 3 laranjas (ou 3 limões) e 1 litro de água destilada, sem que excede-se em 50 % a capacidade do balão.

O procedimento foi o seguinte:

1. Pesar a casca das 3 laranjas (ou 3 limões).
2. Transferir as cascas para um balão de destilação de fundo redondo.
3. Adicionar 1000 mL de água destilada e juntar alguns pedaços de porcelana.
4. Montar o extrator de Clevenger.
5. Ligar a manta de aquecimento e regular a temperatura até ao ponto de ebulição da água (100 °C).

Após 2 horas, o óleo essencial obtido foi retirado e guardado em frascos de vidro protegido contra a luz e colocado no frigorífico.

Utilizando este procedimento de extração, determinou-se o seu rendimento, o qual foi calculado na relação volume/massa a partir do volume observado no próprio sistema de extração.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Cálculo do rendimento da extração

O rendimento da extração pode ser calculado, partindo da massa de casca de laranja (ou limão) e do volume de óleo extraído em cada uma das situações.

LARANJA	LIMÃO
$m = 60,900 \text{ g}$ $V_{\text{óleo essencial}} = 1,2 \text{ mL}$ $\eta = \frac{1,2}{60,900} \times 100 = 1,97 \% \text{ (V/m)}$	$m = 77,340 \text{ g}$ $V_{\text{óleo essencial}} = 0,5 \text{ mL}$ $\eta = \frac{0,5}{77,340} \times 100 = 0,65 \% \text{ (V/m)}$

O rendimento foi calculado em função do volume de óleo, em mL, dividido pela massa, em gramas de material utilizado. Após 120 minutos de extração obteve-se um rendimento de 1,97 % para a casca da laranja e 0,65 % para a casca do limão. Considera-se estes valores de rendimento satisfatórios levando em consideração que vários fatores o podem influenciar. O volume de óleo extraído pode ser influenciado pela época de colheita do fruto, pelo método de extração e tempo de destilação, além da espécie. A estes, somam-se ainda os erros experimentais.

#### 3.2. Cálculo da rotação específica

A rotação ótica é uma propriedade tão característica do composto como o ponto de fusão, o ponto de ebulição ou a densidade.

A rotação específica é a rotação, em graus, calculada a partir de valores determinados do comprimento do tubo e das concentrações da solução, por meio da expressão

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times C}$$

onde C é a concentração da solução.

LARANJA	LIMÃO
$C = \frac{71,3 \times 10^{-3}}{2,5} = 0,0285 \text{ g/cm}^3$ $[\alpha]_{CHCl_3}^{22^\circ C} = \frac{+1,72}{0,5 \times 0,0285} = +120,7^\circ$	$C = \frac{0,247}{2,5} = 0,0988 \text{ g/cm}^3$ $[\alpha]_{CHCl_3}^{22^\circ C} = \frac{+3,23}{0,5 \times 0,0988} = +65,4^\circ$

Após medição da atividade ótica e cálculo da rotação específica onde se obteve um valor de + 120,7 ° para limoneno da laranja (+ - limoneno), valor este relativamente próximo do tabelado.

No que se refere ao limoneno do limão (— - limoneno), após medição e calculo, obteve-se o valor de + 65,4 °, o que não corresponde ao esperado.

### 3.3. Análise cromatográfica acoplada à espectroscopia de massa do óleo essencial

Por meio da cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa, foi possível identificar vários constituintes do óleo essencial da laranja e do limão, os quais são apresentados nas figuras 3.1 e 3.2.

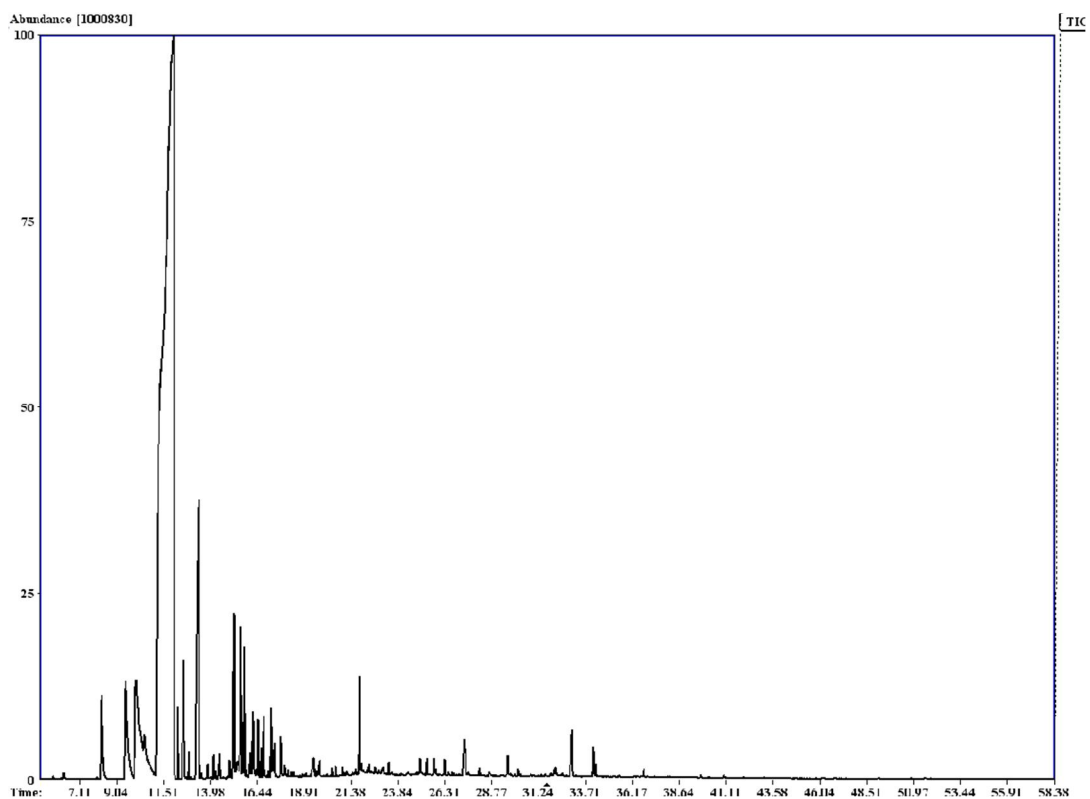


Figura 3.1 – Cromatograma do óleo essencial da laranja

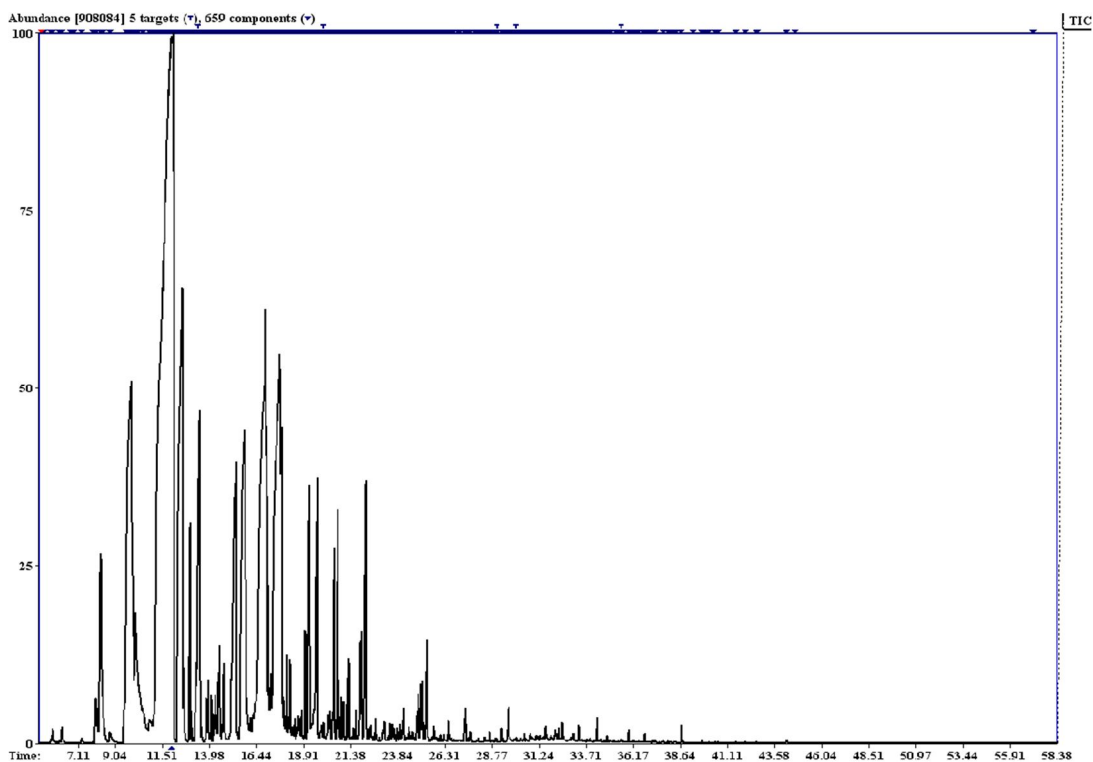


Figura 3.2 – Cromatograma do óleo essencial do limão

Nos cromatogramas cada pico representa uma substância e a área sob a curva de cada constituinte é proporcional à sua quantidade na amostra.

Os cromatogramas mostram um pico mais intenso, com tempo de retenção de 11,51 minutos, correspondente ao limoneno, o qual foi identificado por meio da comparação do seu espectro do seu espectro de massa e com o espectro de massa padrão do limoneno. Os demais componentes também foram identificados utilizando-se a mesma metodologia adotada para o limoneno, além da comparação com os espectros de massa encontrados na literatura.

Na tabela 3.1 seguinte estão representados os dez principais constituintes existentes no óleo da laranja e do limão.

**Tabela 3.1** – Principais constituintes do óleo da laranja e do limão

<b>Pico</b>	<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min.)</b>	<b>% do composto no óleo da laranja</b>	<b>% do composto no óleo do limão</b>
<b>1</b>	$\alpha$ - pineno	8,276	0,95	1,16
<b>2</b>	$\beta$ - filandreno	9,543	0,45	4,15
<b>3</b>	$\beta$ - pineno	10,075	0,69	0,45
<b>4</b>	D - limoneno	11,234	89,0	45,12
<b>5</b>	octanol	12,599	0,89	4,72
<b>6</b>	linalol	13,382	3,18	3,92
<b>7</b>	$\beta$ - merceno	15,262	1,20	2,35
<b>8</b>	p-met-1-en-8-ol	15,610	0,99	2,49
<b>9</b>	decanol	15,793	0,76	2,56
<b>10</b>	aroma dendrine	21,856	0,49	1,03

O linalol é utilizado como essência no famoso perfume CHANEL N° 5.

## 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se o rendimento e a composição do óleo essencial da casca da laranja e da casca do limão.

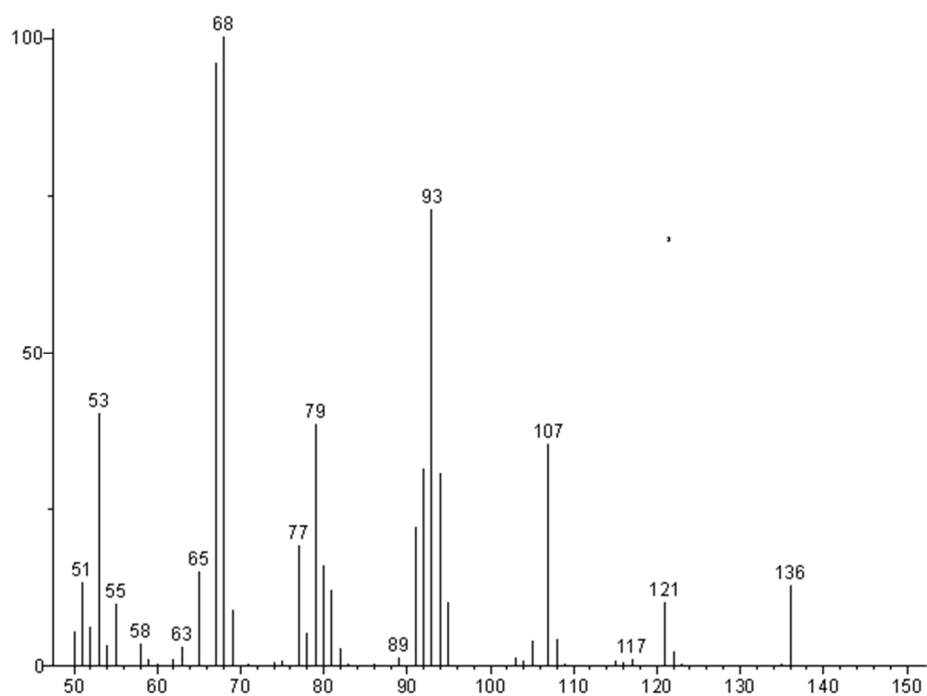
Após a extração do óleo essencial determinou-se um rendimento de 1,97 % para a casca da laranja, o que é aceitável. Quanto à casca do limão o rendimento foi um pouco inferior, de 0,65 %, apenas.

A partir da análise cromatográfica acoplada aos espectros de massa verificou-se que o limoneno é o constituinte maioritário nos dois óleos.

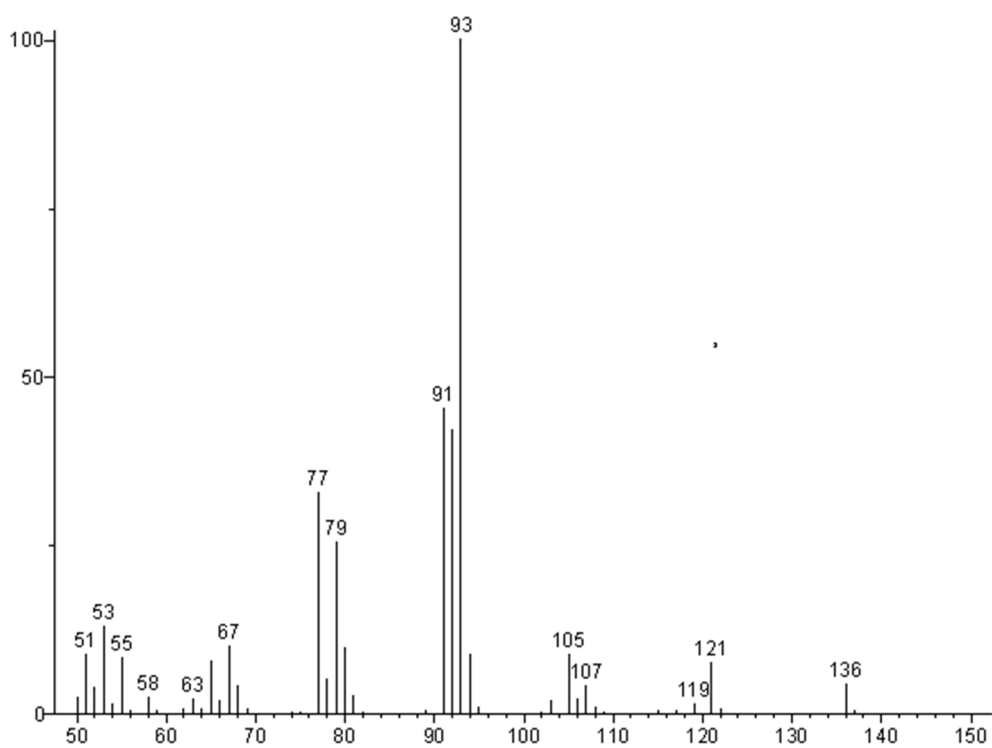
## 5. BIBLIOGRAFIA

- 📖 Bizzo, Humberto R.; Hovell, Ana Maria C.; Rezende, Cláudia M.. Óleos essenciais na Brasil: Aspectos gerais, Desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*. Vol. 32, Nº 3, 588-594. (2009).
- 📖 Cunha, A. Proença da; Silva, Alda Pereira da; Roque, Odete Rodrigues. *Plantas e Produtos Vegetais em Fitoterapia*, pp. 20-61, 572-575. Serviço da educação e bolsas Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. (2009).
- 📖 Cunha, A. Proença da; Roque, Odete Rodrigues. *Plantas medicinais da farmacopeia portuguesa*, pp. 15-93. Serviço da educação e bolsas Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. (2009).
- 📖 Morrison, R.; Boyd, R.. *Química Orgânica, 9ª Edição*, pp. 155-165, 819-823. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. (1990).
- 📖 Mattos, Marcio C. S. de; Kover, W. Bruce. Metodologias específicas para a funcionalização da ligação dupla 8,9 do limoneno. *Química Nova*. 14 (2), 91-97 (1991).
- 📖 Silva, Maria Lúcia Almeida da. Extração do limoneno da casca da laranja, *Universidade da beira interior*, Covilhã. (1994).
- 📖 Silva, Rosaly S.; Ribeiro, Carlos Magno R.; Borges, Marcia N.; Blois, Giselle S. O.. Óleo essencial de limão no ensino da cromatografia em camada delgada. *Química Nova*. Vol. 32, Nº 8, 2234-2237. (2009).

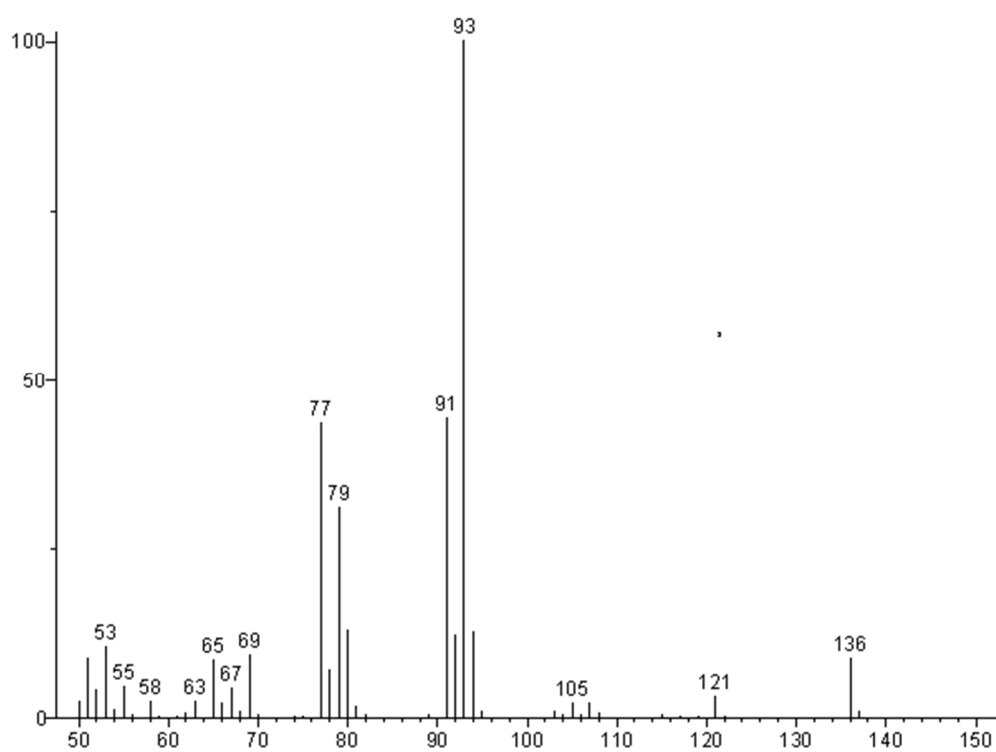
## ANEXOS



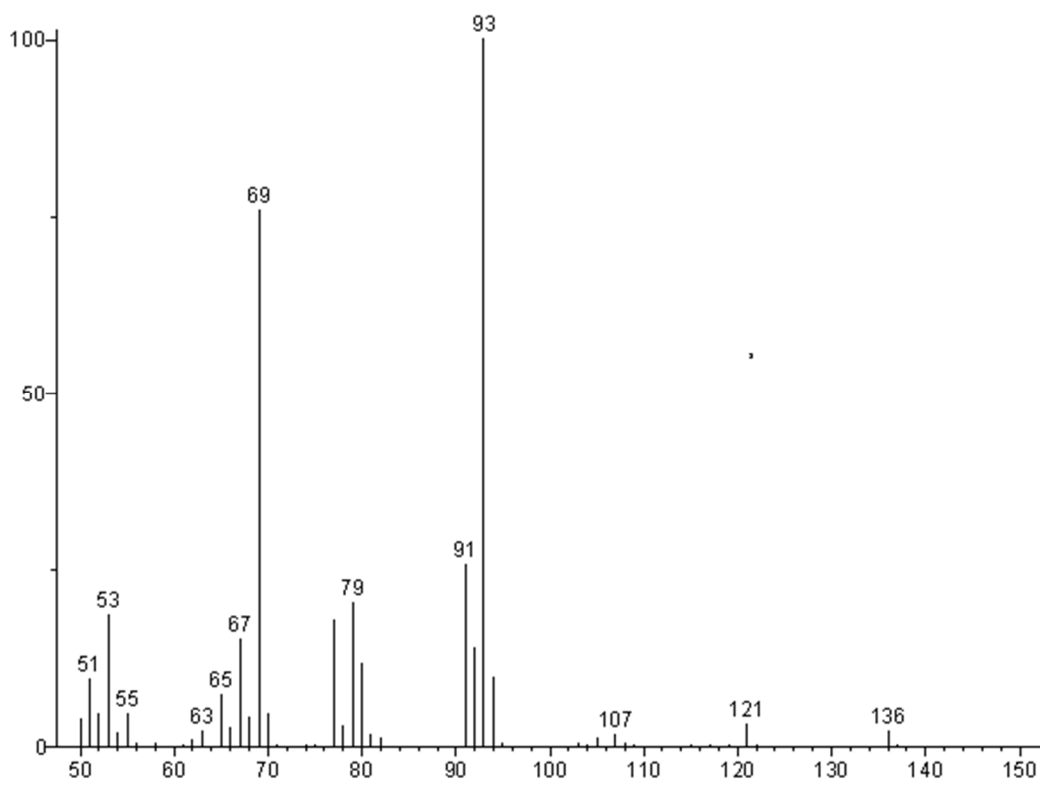
**Anexo 1** - Espectro de massa do limoneno



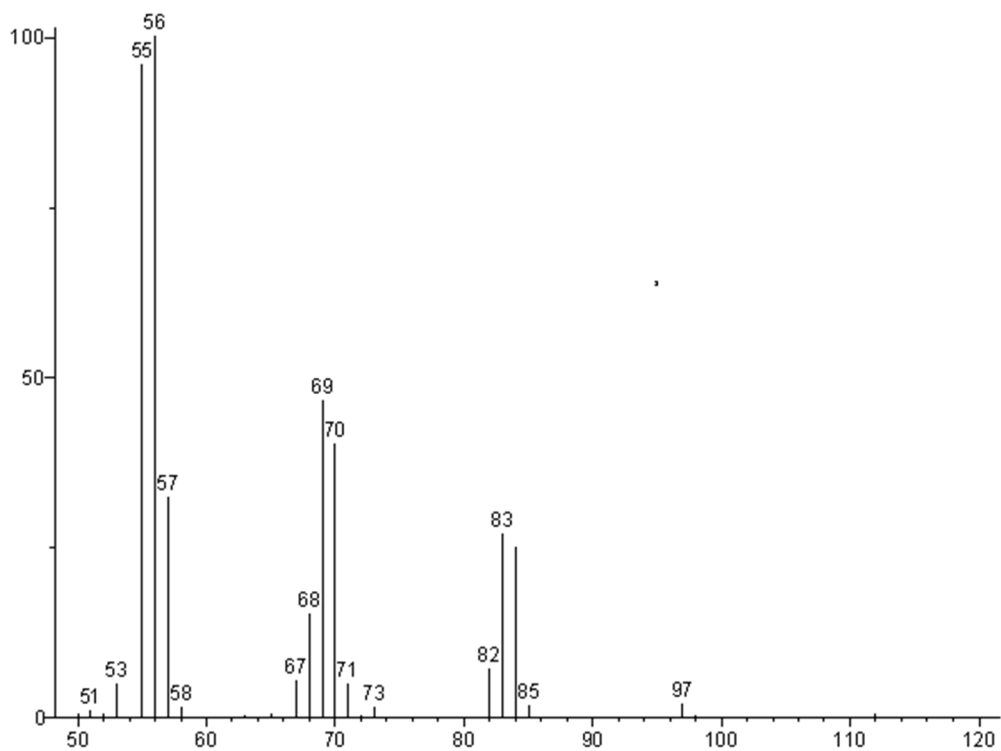
**Anexo 2** - Espectro de massa do  $\alpha$ -pineno



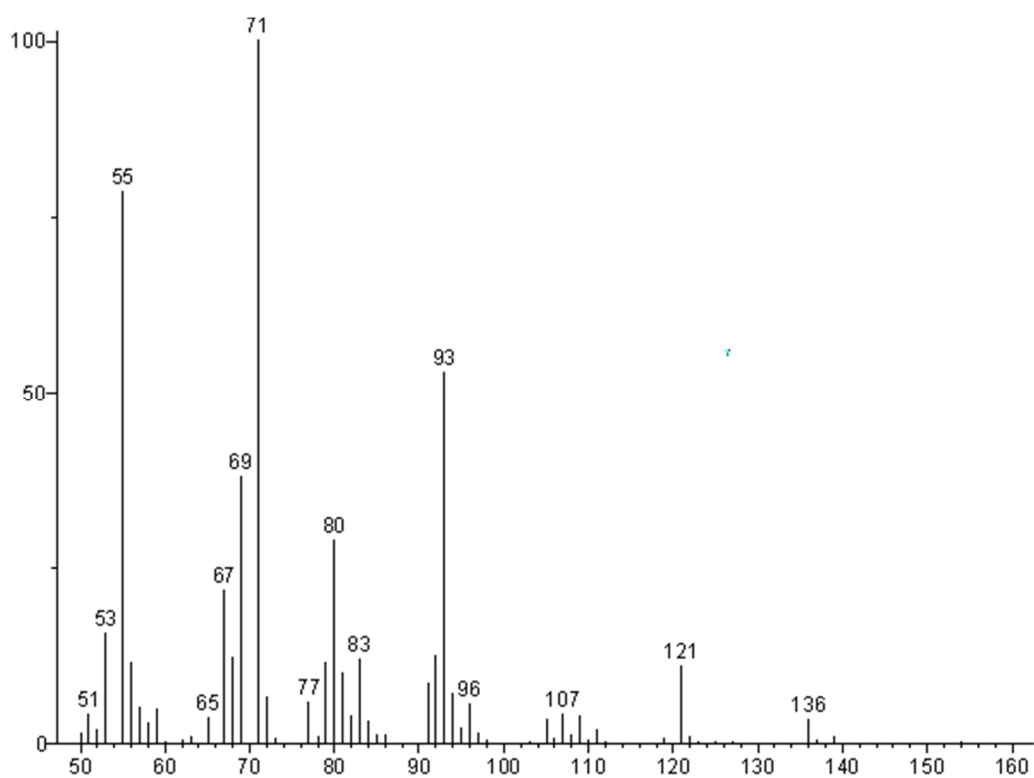
**Anexo 3** - Espectro de massa do  $\alpha$ -felandreno



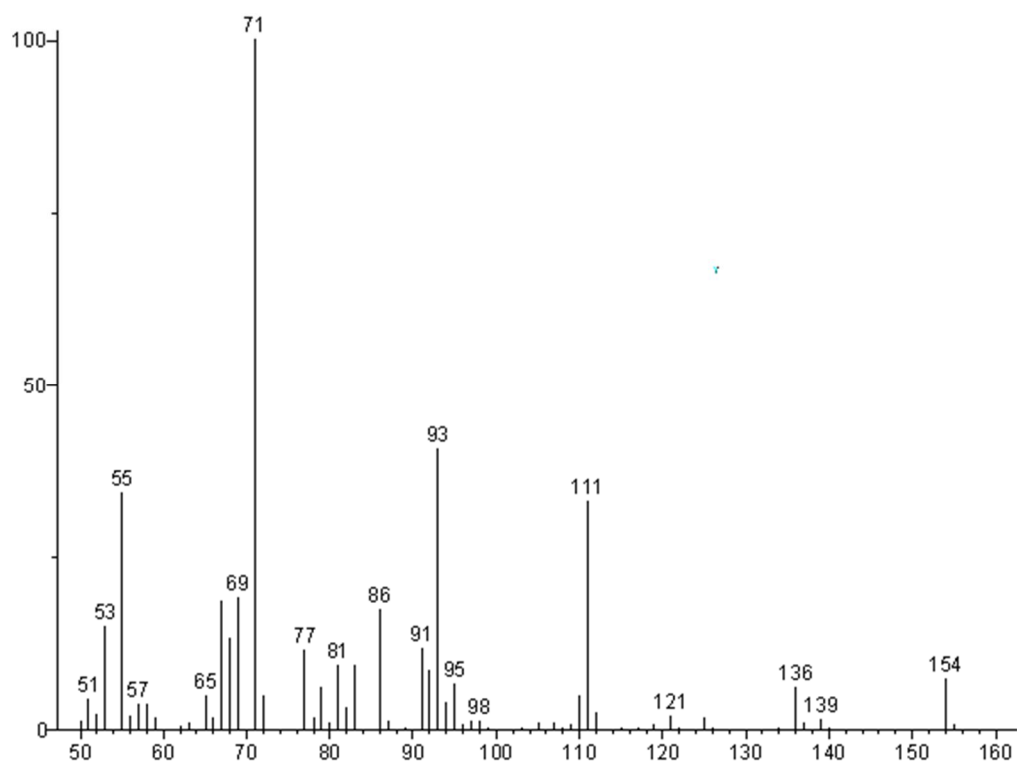
**Anexo 4** - Espectro de massa do  $\beta$ -pineno



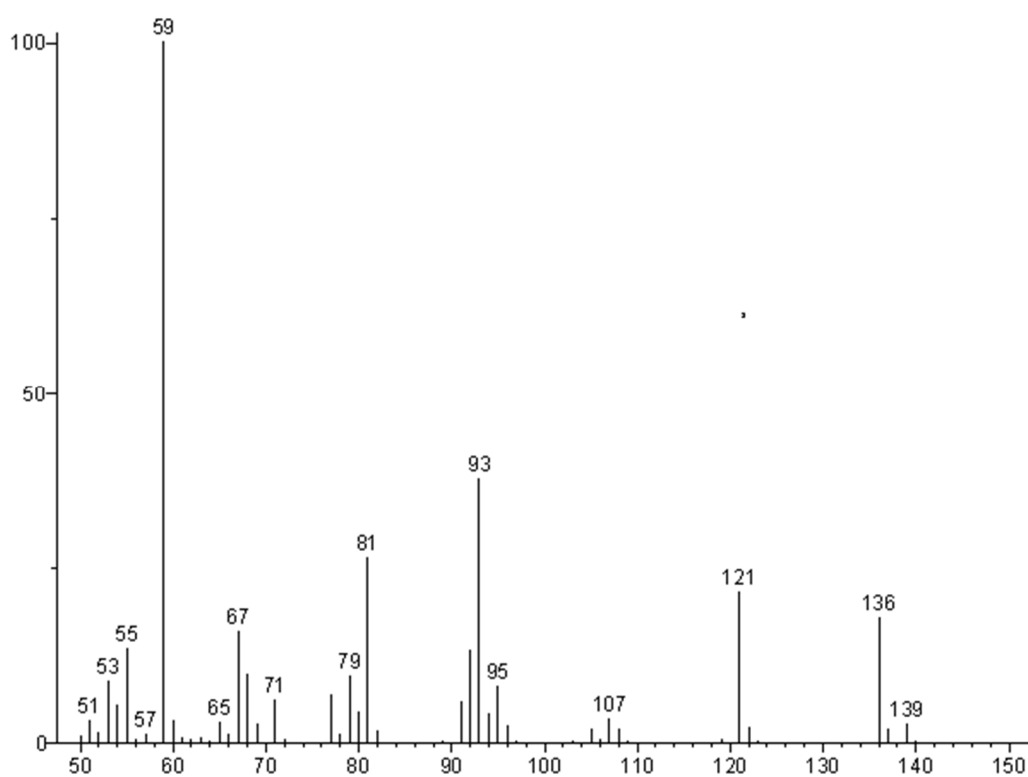
Anexo 5 - Espectro de massa do octan-1-ol



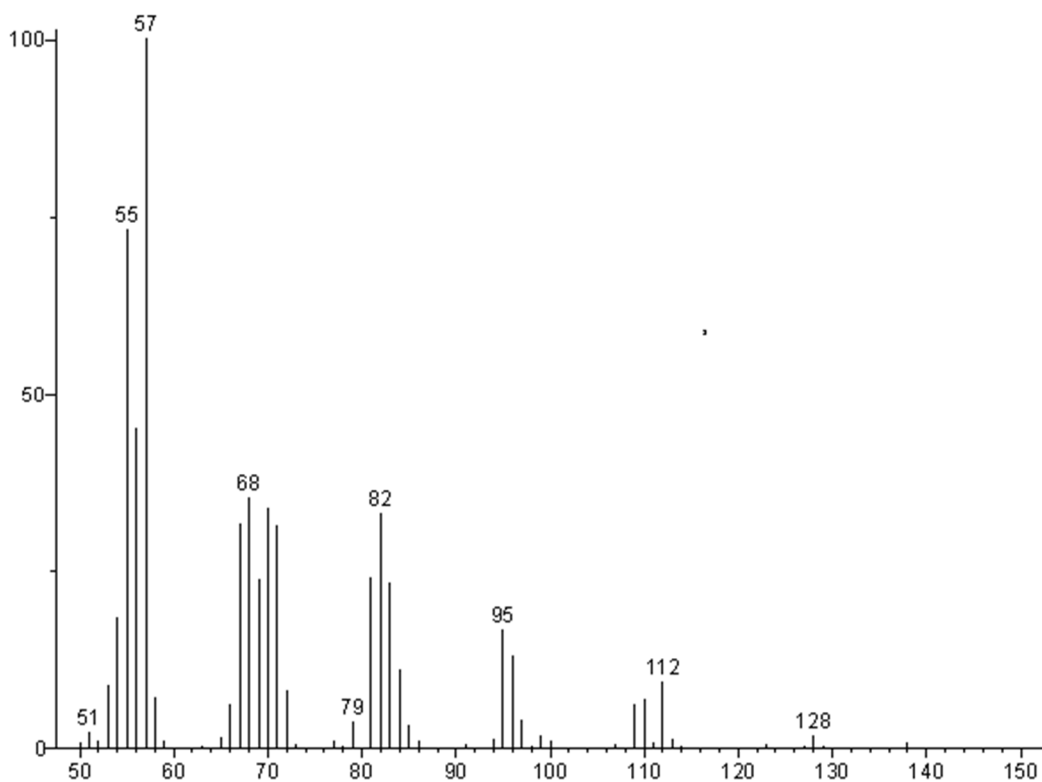
Anexo 6 - Espectro de massa do linalol



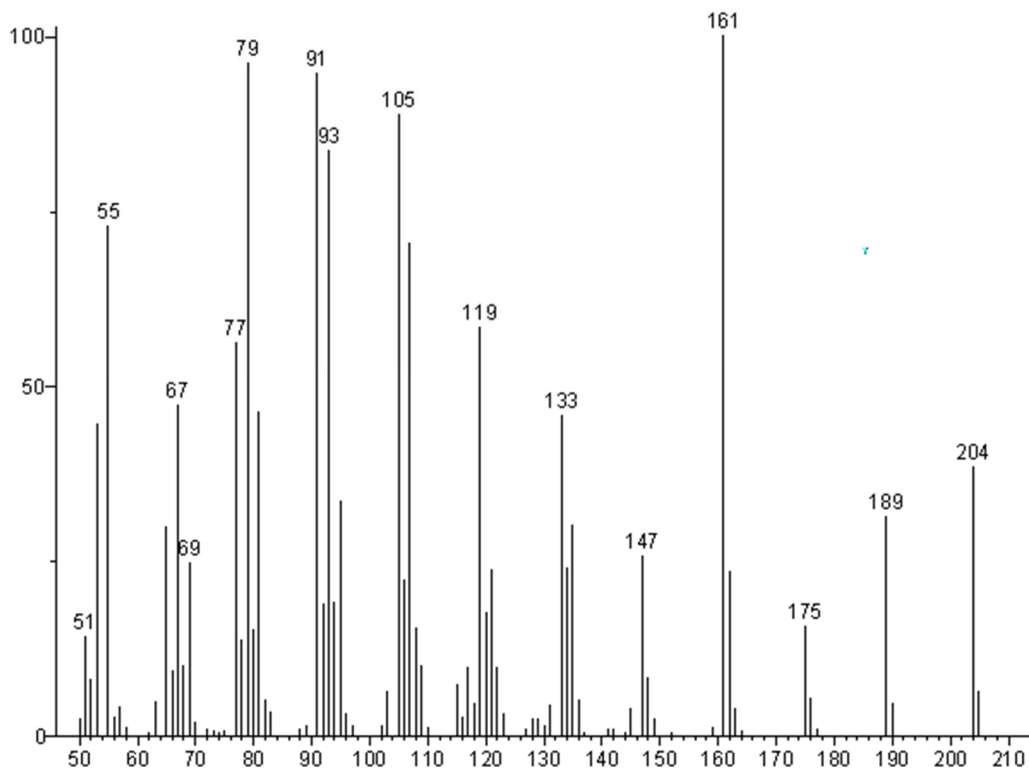
Anexo 7 - Espectro de massa do  $\beta$  - merceno



Anexo 8 - Espectro de massa do p-ment-1-en-8-ol



Anexo 9 - Espectro de massa do decanal



Anexo 10 - Espectro de massa do aromadendreno