



Academic

INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION FOR ACHIEVING SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS”

Análises de rendimento do extrato do fruto da Aroeira Vermelha via extração por solventes – Planejamento Fatorial 2³

SILVA, C. ^{a*}, DIAS, A. B. ^a, MICHALCZUK, J. R. ^a, SAKAI, O. A., SILVA, L. K. ^a, ROCHA, S. A. ^a

a. Instituto Federal do Paraná – Campus Umuarama, Umuarama, PR, Brasil

*creirdasilva@hotmail.com

Resumo

Os processos de extração, tem por principal função a separação de componentes presentes em diferentes materiais. O isolamento de diferentes compostos, objetivo da extração, tem papel de destaque em diversas áreas industriais, incluindo dos óleos essenciais e essências em geral. Para tanto, o processo de extração, se utiliza de plantas como substrato, que neste trabalho será a aroeira vermelha (*Schinus terebinthifolius*) a matéria prima utilizada, esta por sua vez apresenta demandas de especial interesse do setor industrial nas áreas de medicamentos e alimentos. Investigações e estudos minuciosos, se apresentam necessários para melhorias operacionais, com foco no desenvolvimento tecnológico, devido ao alto valor agregado dos óleos essenciais e essências como produto final, extraídas desta matéria prima, vinculados a minimização de insumos utilizados com foco na sustentabilidade. Ainda, existe possibilidades de utilização de novos solventes, com objetivo de garantir a sustentabilidade do processo. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo de extração sólido-líquido para obtenção de óleos e essências provenientes de frutos da aroeira vermelha, utilizando solventes menos agressivos, buscando a otimização deste procedimento. Após obtenção de matéria-prima necessária, o procedimento de extração foi realizado a partir da utilização da técnica de extração por solventes, hexano e etanol, com variação de condições de processo de umidade e maceração. Os resultados de rendimentos obtidos foram analisados pelo uso de planejamento fatorial 2³, com a finalidade de qualificar e quantificar as variáveis estatisticamente relevantes na obtenção de melhores resultados. Foram comprovados melhores condições de processo utilizando o solvente hexano, com a matéria prima macerada, sendo a umidade condição irrelevante neste procedimento experimental. Vinculados aos objetivos de melhorias e desenvolvimento sustentável e produções mais limpas, esses resultados se apresentam satisfatórios, tendo em vista a utilização de solventes reaproveitáveis e otimização nos processos de extração devido ao uso de planejamento experimental.

Palavras – chave: Aroeira Vermelha, Extração, óleos e essências, planejamento fatorial.

1. Introdução

Para as indústrias de óleos, inicialmente existia forte preocupação com estudos de otimização de diversas etapas isoladas do processo de extração e refino, sem maiores considerações sobre o impacto operacional ou qualidade do produto final (Rodrigues, 2011). Nos últimos anos, houveram alterações desses propósitos, voltando o foco para uma produção integrada, com alta qualidade e quantidade para a produção desses produtos que apresenta um alto valor agregado.

O objetivo principal do processo de obtenção de óleos, é a garantia de qualidade com isenção de impurezas, a posteriori, os óleos devem ser obtidos com alta produtividade, zelando pela economia e lucratividade do processo (Wakelyn; Wan, 2006 *apud* Rodrigues, 2011).

São vastas as opções existentes de óleos essenciais e essências existentes no Brasil, disponíveis em diferentes espécies de vegetais. Porém, o consumo dos mesmos *in natura*, na maioria das vezes apresenta algum tipo de inviabilidade, assim tornou-se necessário o investimento em indústrias com potencial de extrair óleos e essências capazes de substituir a utilização por diferentes tipos e óleos e fragrâncias.

1.1 Características da Aroeira Vermelha e suas aplicações

A aroeira vermelha (*Schinus terebinthifolius*) destaca-se ecologicamente nos programas de reflorestamento ambiental, recuperação de áreas degradadas, estabilização de dunas e reposição de mata ciliar por seu caráter de pioneirismo e agressividade competitiva (Kageyama; Gandara, 2000), a planta possui ainda importância comercial devido às suas propriedades medicinais, fitoquímicas (Guerra *et al.*, 2000; Amorim; Santos, 2003) e alimentícias, pelo consumo de seus frutos na cozinha nacional e internacional como um tipo de condimento alimentar.

O caule da aroeira vermelha apresenta casca fina e escamosa (Lisboa-Neto *et al.*, 1998), com o fuste geralmente curto e tortuoso, servindo de sustentação para uma copa arredondada, pouco densa, porém atraente durante a floração e frutificação (Reitz *et al.*, 1983). As numerosas flores são dispostas em pedicelos (Fig. 1), pequenas e brancas ou amarelo-esverdeadas.

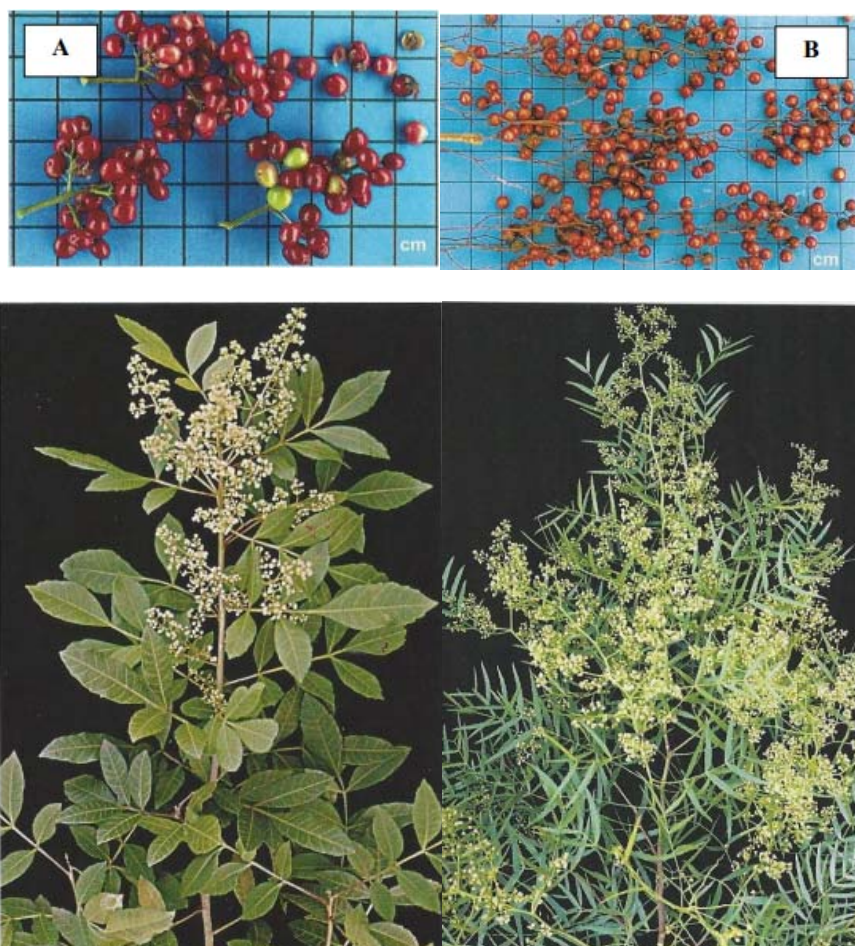


Fig. 1. Folhas, flores e frutos de *S. terebinthifolius* Raddi.

Fonte: Ministério da Saúde; Anvisa (2014)

O fruto, foco no desenvolvimento e objetivos de extração deste trabalho, é uma drupa vermelha e brilhante, com cheiro semelhante ao da pimenta (Lisboa-Neto et al., 1998) formando na frutificação, cachos de frutos globulosos (Fig.1) vermelhos (Reitz et al., 1983), muito usado como condimento alimentar, no mercado nacional e internacional (Lenzi; Orth, 2004).

A *S. terebinthifolius* é uma planta com diversas utilidades, com crescente uso farmacológico, considerada pela medicina popular como depurativa, adstringente, diurética, febrífuga, antidiarreica e anti-inflamatória (Paiva; Aloufa, 2009).

Pesquisa realizada por Martínez, Alonso e Badell (1996), utilizando extratos fluidos de *S. terebinthifolius* em etanol, demonstrou a eficiência da ação da planta em microrganismos *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*. Lima et al. (2004), confirmaram esta ação antimicrobiana da planta em *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Bacillus cereus*, como também a resistência a *C. tropicalis* e de *C. neoformans* que são fungos oportunistas. Para a realização dessa pesquisa médica, houve um ensaio clínico feito para testar dois produtos, um gel vaginal fabricado a partir do decocto da casca da aroeira e um produto placebo. O teste foi feito em mulheres infectadas pela bactéria vaginose, demonstrando a eficiência do gel vaginal em 84% das pacientes, contra apenas 47% do placebo (Amorim; Santos, 2003).

Pesquisa realizada por Braga et al. (2007) e Johann et al. (2007), também demonstram que o extrato das folhas de aroeira possui ação antifúngica para várias espécies, como *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Candida krusei*, *Candida glabrata* e *Sporothrix schenckii*.

Oliveira Jr et al. (2013) *apud* Barbado (2014) inferiram que o óleo essencial extraído do fruto da aroeira vermelha apresentou atividade fungitóxica contra *C. gloeosporioides in vitro*. O tratamento com esse óleo em mamão se revelou eficiente durante o período pós-colheita avaliado. Entretanto, o produto não é recomendado para o comércio em virtude da elevada perda de massa fresca e maior firmeza, também devido ao fato de apresentar características visuais que demonstraram sintomas de fitotoxicidade.

1.2 Processos de Extração

A otimização de um processo de extração é de fundamental importância e visa não só aumentar o rendimento como também minimizar a contaminação com subprodutos de decomposição. Os processos atuais, em uso no Brasil, baseiam-se na extração mecânica e/ou empregando solventes como: óleos vegetais, para a produção de extratos lipossolúveis; solução alcalina, para o extrato hidrossolúvel ou ainda os solventes orgânicos como: acetona, etanol, hexano, propilenoglicol ou clorofórmio (Oliveira, 2005). De maneira geral, a extração por solvente é mais vantajosa comparada a extração mecânica vistos os rendimentos, produção de resíduos, pré-operações necessárias à extração e qualidade do produto final, e é por essa metodologia que serão realizados os experimentos referidos neste projeto.

A extração por solvente, nestes casos em que os substratos a serem utilizados caracterizam a parte sólida, e o solvente, a parte líquida, é denominada uma extração sólido-líquido.

Segundo Johnson e Lusas (1983) *apud* Rodrigues (2011), os solventes para extração de óleos e essências devem ter: Alta solubilidade a elevada temperatura e baixa solubilidade a temperatura ambiente; Alta seletividade aos componentes que se deseja extrair; Baixa inflamabilidade; Estabilidade para prevenção de contaminações; Alta pureza; Baixo custo.

Atualmente, inúmeros solventes são propostos para extração sólido-líquido ao se tratar de óleos e essências. Os mais citados são: água, solventes halogenados, cetonas, fluidos supercrítico, alcoóis entre outros (Rodrigues, 2011). Mesmo que esses solventes alternativos demandem uma separação ou purificação, à posteriori, que pode ser realizada de maneira bem sucedida com um processo de extração líquido-líquido, evaporação ou destilação, ainda assim são considerados com alta viabilidade comparados aos solventes hoje ainda utilizados. Ainda, a escolha do solvente ideal está atrelada às relações de solubilidade substrato-solvente, dependentes de características a serem estudadas como polaridade, propriedades físicas e químicas.

1.2 Técnicas de Extração

Segundo Watanabe (2006), uma série de processos têm sido investigados, para obter o óleo essencial de plantas. Entre os processos convencionais destacam-se os processos de destilação por arraste a vapor e extração com solventes voláteis com uso de Soxhlet.

No processo de extração com solventes voláteis, o solvente penetra na matéria prima, já preparadas, e dissolve o princípio ativo juntamente com algumas graxas, compostos albuminosos e pigmentos. A solução é enviada a um evaporador e concentrada a baixa temperatura e, dessa forma, o solvente é recuperado. Para se obter a fração conhecida como abstrato a mistura obtida da evaporação do solvente é re-dissolvida em etanol que dissolverá os diversos componentes do óleo essencial e permanecendo insolúveis as substâncias de natureza graxa. Se por um lado, os extratos obtidos neste processo apresentam uma coloração forte, devido aos pigmentos não voláteis da matéria-prima. O fator mais importante para o sucesso da extração é a eficiência e a seletividade aliada ainda à qualidade do solvente empregado (Watanabe, 2006).

Assim, a extração como procedimento operacional para obtenção de óleos e extratos é de suma importância nos processos industriais como um todo, sendo essa operação utilizada em vários ramos, como nas indústrias de beneficiamento de alimentos, fármacos, perfumes, aplicados ao fruto da aroeira vermelha, tendo em vista sua vasta aplicabilidade nestas áreas.

Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo de extração sólido-líquido para obtenção de óleos e essências provenientes de frutos da aroeira vermelha, utilizando solventes menos agressivos, buscando a otimização deste procedimento, tendo em vista, principalmente, uma contribuição para o alcance dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, sobretudo, o Objetivo 12: Assegurar padrões de produção e consumos sustentáveis, com a meta 12.4: alcançar o manejo ambientalmente adequado de produtos químicos e de todos os resíduos, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente e a meta 12.5: reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso. A presente proposta ainda visa, para o processo de obtenção de óleos e essências, a utilização de novos solventes como interesse fundamental do processo de extração de óleos essenciais, com foco em insumos renováveis e sustentáveis.

2. Métodos

2.1 Extração por solvente

A metodologia utilizada baseia-se na aplicação da técnica de extração por solvente com equipamento soxhlet, em que foram definidos ensaios em diferentes níveis de fatores influenciáveis, configurando um planejamento fatorial 2^3 , sendo os fatores: solvente, maceração e umidade da amostra. A matéria-prima foi obtida de plantas de aroeira vermelha da cidade de Maringá-PR, cujos frutos foram selecionados e armazenados em temperatura de -18°C . As amostras a serem processadas foram condicionadas em temperatura ambiente e tratadas conforme necessidade de cada ensaio, sendo as mesmas trituradas e/ou secas. As amostras maceradas, foram trituradas em um liquidificador industrial por cerca de 20 segundos. No equipamento de extração usando soxhlet, foram utilizados cartuchos contendo 10g da amostra, esses eram acoplados a balões embebidos pelos solventes (100 mL) a serem utilizados, em que foram aquecidos por mantas térmicas durante um período de 6 (seis) horas.

3. Resultados e Discussão

3.1 Extração por solvente

Para cada ensaio, a amostra teve uma condição de preparo particular, representado pela tabela 1, que é a Matriz de planejamento fatorial já codificada segundo descrição de fatores, que representam

as variáveis estudadas, vinculadas a influência na obtenção dos rendimentos. Essa tabela faz parte do planejamento experimental realizado para execução dos experimentos, em que foram obtidas como respostas os resultados de rendimento dos ensaios de extração realizados.

Tabela 1: Matriz de Planejamento Fatorial 2³

Fatores	(+1)	(-1)		
1 Solvente	Etanol	Hexano		
2 Umidade	Úmido	Seco		
3 Maceração	Sim	Não		
Ensaio	1	2	3	Rendimento
1	-	-	-	0,28%
2	+	-	-	27,58%
3	-	+	-	0,22%
4	+	+	-	25,22%
5	-	-	+	10,55%
6	+	-	+	41,04%
7	-	+	+	6,04%
8	+	+	+	35,87%

Ainda, foram realizados os cálculos de efeito de cada variável estudada nesta amostra, a tabela 2 apresenta o resumo desses cálculos de efeito, os mesmos estão disponibilizados o Diagrama de interpretação de efeitos, disponível no gráfico 1.

Tabela 2: Cálculos de Efeito – Planejamento Fatorial 2³

Média:	18,35±0,205
Efeitos Principais	
1 Solvente	28,15±0,41
2 Umidade	-3,025±0,41
3 Maceração	10,05±0,41
Interação de dois fatores	
12	-0,74±0,41
13	2,01±0,41
23	-1,81±0,41
Interação de três fatores	
123	Sem cálculo de significância

A partir dos cálculos de efeitos dos fatores estudados, foi possível obter os coeficientes geradores do modelo estatístico (Equação 1), aplicável aos ensaios realizados, visto que o mesmo é representativo ao utilizar os fatores codificados, conforme Tabela 1.

$$y = 18,35 + 14,08\text{Solvente} + 5,025\text{Maceração} \quad (1)$$

O Gráfico 1 é apresentado para representação dos cálculos de efeitos significativos para cada variável estudada, tendo em seus pontos a quantificação deste efeito que é a significância estatística deste valor.

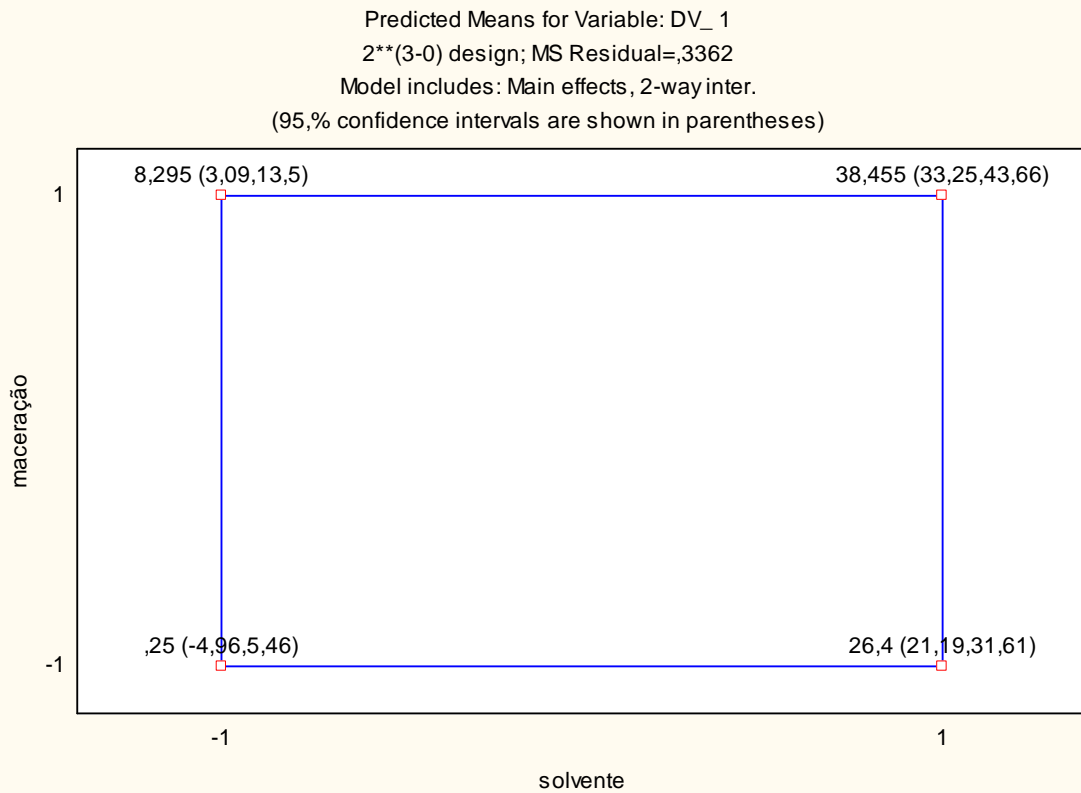


Gráfico 1: Gráfico representativo dos efeitos estudados, tipo de solvente e maceração, representativos do planejamento fatorial 2³

O Gráfico 2, nomeado gráfico de Pareto, é a representação da significância das variáveis estudadas, visto que a linha representativa pelo *p value* demonstra a relevância do fator estudado, com 5% do intervalo de confiança. Com o gráfico de Pareto, fica evidente que apenas a variação do tipo de solvente e a condição de maceração da amostra é que influencia no rendimento dos extratos obtidos. Ainda, a interação entre os fatores solvente/umidade, solvente/maceração, umidade/maceração também são mostrados como não representativos.

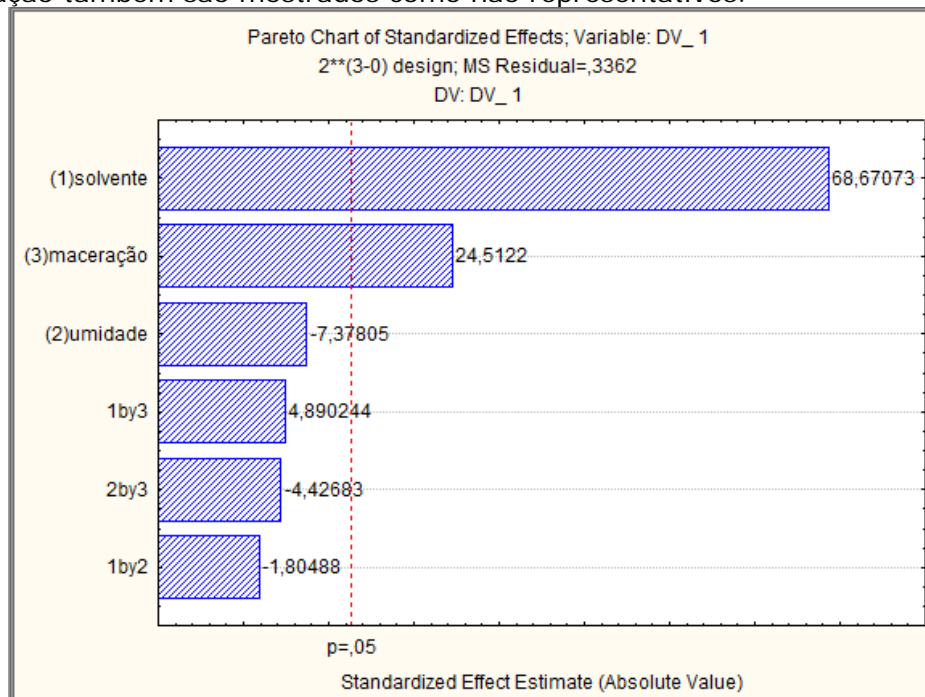


Gráfico 2: Gráfico de Pareto – representatividade em blocos da significância das variáveis.

Com os resultados obtidos, foi possível observar que as amostras que foram maceradas (tanto secas quanto úmidas) obtiveram massa de extratos final significativamente maior que as não maceradas, por causa do maior contato do óleo presente na amostra com o solvente, proporcionado pela maceração. Ainda é possível verificar esta ampla diferença entre os resultados dos solventes, que se deve, principalmente, pelas características individuais que cada um possui. Entre os solventes utilizados, o etanol se mostrou mais eficiente, o que se deve principalmente pela sua polaridade. Diferentemente dos outros solventes, o etanol possui em sua estrutura molecular uma parte polar (a parte que possui o grupo OH) e outra apolar (a cadeia carbônica), permitindo que este solvente extraia da amostra uma maior variedade de compostos.

5. Considerações finais

O fruto da aroeira vermelha possui material oleoso com possibilidade de extração via soxhlet, com a aplicação tanto de hexano como etanol, como solventes. Também é possível concluir que em comparação a esses quatro solventes, o etanol se mostra mais eficiente, devido as suas características. Dessa forma, o presente trabalho apresenta a melhor opção na escolha do tipo ideal de solvente, e o modo de preparo dos frutos para extração do óleo essencial da aroeira vermelha. O planejamento fatorial 2³, escolhido e utilizado para realização do planejamento experimental tanto para execução quanto para avaliação dos resultados obtidos, mostra, a partir dos efeitos calculados, que a variável umidade não tem representatividade em sua variação, e que os fatores de interação dupla e a interação tripla, também não apresentam tal influência. A possibilidade de otimização do processo de extração atua diretamente na diminuição de resíduos, do próprio processo, atendendo ao propósito da meta 12.4 e 12.5, dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, alcançar o manejo ambientalmente adequado de produtos químicos e de todos os resíduos, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente.

6. Referências

- Amorim, M. M. R.; Santos, L. C. 2003. Tratamento da vaginose bacteriana com gel vaginal de Aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi): ensaio clínico randomizado. Revista Brasileira de Ginecologia e Obstetrícia, 25 (2): 95-102.
- Barbado, N. 2014. Produção de mudas de *Schinus terebinthifolius* Raddi provenientes de sementes coletadas em diferentes locais e submetidas a níveis de luminosidade. Marechal Cândido Rondon, 94 p.
- Blackadder, D.A; Nedderman, R.M.2004. Extração de solvente. In: Blackadder, D.A; Nedderman, R.M. Manual de operações unitárias. São Paulo-Brasil: Hemus, p. 69.
- Braga, F.G. et al. 2007. Antileishmanial and antifungal activity of plants used in traditional medicine in Brazil. Journal of Ethnopharmacology, v.111, p.396-402. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbpm/v13n2/v13n2a09.pdf>>. Acesso Março/2018.
- Guerra, M. J. M.; Barreiro, M. L.; Rodriguez, Z. M.; Rubaicaba, Y. 2000. Actividad antimicrobiana de un extracto fluido al 80% de *Schinus terebinthifolius* Raddi (copal). Revista Cubana de Plantas Medicinales, 5 (1): 23-5.
- Johann, S., Pizzolatti, M. G., Donnici, C. L., Rezende, M. A. 2007. Antifungal properties of plants used in Brazilian traditional medicine against clinically relevant fungal pathogens. Brazilian Journal of Microbiology, v.38, p.632-. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bjm/v38n4/a10v38n4.pdf>>. Acesso em Março /2018
- Kageyama, P; Gandara, F. B. 2000. Revegetação de áreas ciliares. In: Rodrigues, R. R.; Leitão Filho, H. de F. (eds): Matas ciliares: conservação e recuperação. Editora Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, Brasil, p. 1-40.

- Lenzi, M.; Orth, A. I. 2004. Fenologia reprodutiva, morfologia e biologia floral de *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae), em restinga da Ilha de Santa Catarina, Brasil. *Biotemas*, v. 17, n. 2, p. 67-89.
- Lima, E.O.; Pereira, F.O.; Lima, I.O.; Trajano, V.N.; Souza, E.L. 2004. *Schinus terebinthifolius* Raddi: avaliação do espectro de ação antimicrobiana de seu extrato aquoso. *Infarma*, v.16, n.7, pág. 83-85.
- Martínez, M. J.; Alonso González, N.; Betancourt Badell, J. 1996. Actividad antimicrobiana del *Schinus terebinthifolius* Raddi (copal). *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, v. 1, n. 3, p. 37-39.
- Ministério da Saúde; Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Anvisa. 2014. Monografia da espécie *Schinus terebinthifolius* Raddi (Aroeira-da-praia). Brasília: MS-Anvisa. 68 p.
- Oliveira, J. S. 2005. Caracterização, Extração e Purificação por cromatografia de compostos de Urucum (*Bixa orellana* L.). Tese de Doutorado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
- Rodrigues, C. E. C. 2011. Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais, 2011. Tese (livre Docência) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga.
- Sanchotene, M.C.C.1985. Frutíferas nativas úteis à fauna na arborização urbana. Porto Alegre, Feplan, 311p.
- Watanabe, C. H.; Nosse, T. M.; Garcia, C. A.; Pinheiro Povh, N.2006. Extração do óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) por destilação por arraste a vapor e extração com etano. *Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu*, v.8, n.4, p.76-86.