

## REMOÇÃO DE LIMONENO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO SICILIANO ADSORVIDO EM SÍLICA GEL PELO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

Silvia Renata Machado Coelho\*

Julio Maria de Andrade Araújo\*\*

Erick Sigisfredo Scheuermann Salinas\*\*\*

COELHO, Silvia R. M.; ARAÚJO, Júlio M. A.; SCHEUERMANN, Erick S. S. Remoção de limoneno do óleo essencial de limão siciliano adsorvido em sílica gel pelo CO<sub>2</sub> supercrítico. *Arq. Ciênc. Saúde Unipar*, 4(3): 247-250, 2000.

**RESUMO:** Foi testada a aplicabilidade da utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico na remoção do limoneno contido no óleo essencial de limão siciliano, adsorvido em sílica gel. Várias densidades (0,20-0,35 g/mL), temperaturas (40-70°C), quantidade de dióxido de carbono (15,86-118,28 mL) foram utilizadas na otimização do método de extração. Entretanto, a quantidade de limoneno extraído, à temperatura de 40°C, mesmo à densidades elevadas, foi insignificante. A análise dos extratos foi realizada por cromatógrafo de fase gasosa, equipado com detector de ionização de chama. Usando-se este procedimento de extração, em condições otimizadas (70°C e 0,35 g/mL), foram removidos 86% do limoneno, com insignificantes perdas de citral.

**PALAVRAS-CHAVE:** cromatografia de fase gasosa; extração supercrítica; terpenos.

### REMOVAL OF ESSENTIAL LEMON OIL (*CITRUS LIMON BURNS*) VAR. SICILIAN ADSORBED IN SILICA-GEL WITH SUPERCRITICAL-CO<sub>2</sub>

COELHO, Silvia R. M.; ARAÚJO, Júlio M. A.; SCHEUERMANN, Erick S. S. Removal of Essential Lemon Oil (*Citrus Limon Burns*) Var. Sicilian Adsorbed in Silica-gel With Supercritical-CO<sub>2</sub>. *Arq. Ciênc. Saúde Unipar*, 4(3): 247-250, 2000.

**ABSTRACT:** The applicability of supercritical CO<sub>2</sub> in the removal of limonene contained in the essential oil of Sicilian lemon, adsorbed in silica gel, was tested. Several densities (0,20-0,35 g/ml), temperatures (40-70 oC) and amounts of carbon dioxide (15,86-118,28 ml) were employed for optimization of the extraction procedure. The amount of limonene extracted at the temperatura of 40°C, even at high densities, was insignificant. The analyses of the extracts was carried out in gas-phase chromatograph equiped with flame ionization detector. With this procedure, under optimum conditions (70°C and 0,35 g/ml) 86% of the limonene were extracted with insignificant lost of citral.

**KEY WORDS:** gas-phase chromatography; supercritical extraction; terpenes.

#### Introdução

No processamento de limão, o óleo essencial é considerado o produto principal sendo removido da casca durante a extração do suco e utilizado pelas indústrias alimentícias, farmacêuticas e químicas (MATTHEWS & BRADDOCK, 1987).

O óleo essencial de limão é uma mistura de hidrocarbonetos do grupo de terpenos e sesquiterpenos, compostos oxigenados, além de pequena percentagem de parafinas e ceras (MERORY, 1968). O limoneno é o principal constituinte do óleo essencial (60 a 75% do total). Além de contribuir muito pouco para o aroma, é

sensível à oxidação, dando origem a produtos indesejáveis (STHAL & GERARD, 1985). Os principais responsáveis pelo aroma, preço e pela qualidade do óleo são os aldeídos neral e geranial (citral), encontrados na proporção de 2,4 a 4% do óleo (DUGO *et al.*, 1995).

Convencionalmente, os terpenos são reduzidos de forma parcial, por destilação, concentrando assim os compostos oxigenados (principalmente citral) e assegurando que o produto tenha melhor solubilidade em água e em soluções fracamente alcoólicas (FENAROLI, 1975). O método de extração supercrítica vem sendo testado como alternativa na produção de óleos con-

\* Professora da Universidade Paranaense (UNIPAR) - Campus Toledo

\*\* Professor Titular. Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa (UFV)

\*\*\* Professor da Universidad de la Frontera. Temuco. Chile

**Endereço:** Silvia Renata Machado Coelho. Universidade Paranaense. Av. Parigot de Souza, 3636. Toledo - Paraná.

**E-mail:** srmcoelho@certto.com.br

centrados, em substituição àqueles convencionais atualmente em uso (SATO *et al.*, 1995; TEMELLI *et al.* 1990).

SATO *et al.* (1995) demonstraram que a solubilidade do limoneno e citral no fluido supercrítico é diferente, sendo estes componentes passíveis de separação pelo CO<sub>2</sub> supercrítico. Em pressões acima de 11,8 MPa, não se obtém seletividade entre estes compostos, uma vez que terpenos e oxigenados formam uma fase homogênea com o fluido supercrítico (STHAL & GERARD, 1985). DUGO *et al.* (1995) propõem a utilização de adsorventes como sílica gel para melhorar a separação dos compostos oxigenados, obtendo assim um óleo com menor teor de terpenos.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer a densidade, temperatura e o volume de CO<sub>2</sub> otimizados para remover o limoneno contido no óleo bruto de limão siciliano.

### Material e Métodos

O equipamento utilizado nas extrações foi o Extrator, modelo 7680A, Hewlett Packard, usando dióxido de carbono como fluido supercrítico. O processo de extração consistiu de bomba, câmara extratora, sistema de controle de temperatura e pressão, separador de octadecil sílica (ODS) e coletor de fração.

O óleo bruto de limão siciliano foi doado pela empresa IFF Flavor e Fragrâncias e estocado sob refrigeração e ao abrigo da luz.

Para análise do limoneno e citral das frações extraídas, foi utilizado o cromatógrafo a gás Hewlett Packard HP, modelo 5890, série II, equipado com detector de ionização de chama. A coluna capilar usada foi HP-1 (25 m, 0,20 mm de diâmetro interno, fase estacionária metilsilicone de espessura de 0,33 µm). As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura do forno 75 °C por 30 segundos, seguidos de um aumento de temperatura de 4 °C/minuto até 220 °C,

temperatura do injetor foi de 200 °C e a do detector, de 250 °C. O gás carreador foi o hidrogênio, com um fluxo de 1,07 ml/min e sistema de injeção utilizado "split", com uma razão de divisão de 270:1 e volume de injeção de 0,7 µL.

Determinou-se a concentração de limoneno e citral, no óleo bruto e nas frações extraídas, por meio do preparo de curvas de calibração com padrão interno (tetradecano) para ambas as substâncias, segundo método descrito por ETTRE e ZLATKINS (1967). Já a porcentagem de remoção de limoneno e citral foi determinada de acordo com KNIPE *et al.* (1993). Foram adsorvidos em 100 mg de sílica-gel 70-300 mesh, 20 µL do óleo bruto.

A faixa de densidade e temperatura do CO<sub>2</sub> utilizadas para otimização do método variou de 0,20 a 0,35 g/mL e 40 a 70 °C. Testaram-se ainda os melhores tempos estático e dinâmico e fluxos de extração, além de outros parâmetros como temperatura do coletor e influência do volume morto da câmara de extração.

### Resultados e Discussão

Neste estudo, verificou-se que a extração foi eficiente quando conduzida entre 40 e 70 °C, uma vez que os constituintes do óleo se degradam acima desta temperatura (TEMELLI *et al.*, 1988) e a densidade variou de 0,20 a 0,35 g/mL, a qual corresponde à pressão entre 77 e 120 bar.

As extrações realizadas em várias densidades de CO<sub>2</sub>, mostraram que à pressão de 120 bar e temperatura de 70 °C resultou em maior remoção de limoneno (Figura 1). Elevando-se a temperatura e a densidade do CO<sub>2</sub>, a remoção do limoneno é aumentada; o que pode ser explicado pelo maior poder de solvatação do CO<sub>2</sub> e maior pressão de vapor do limoneno ocasionados pela elevação da temperatura, facilitando o processo de dessorção (TEMELLI *et al.*, 1990).

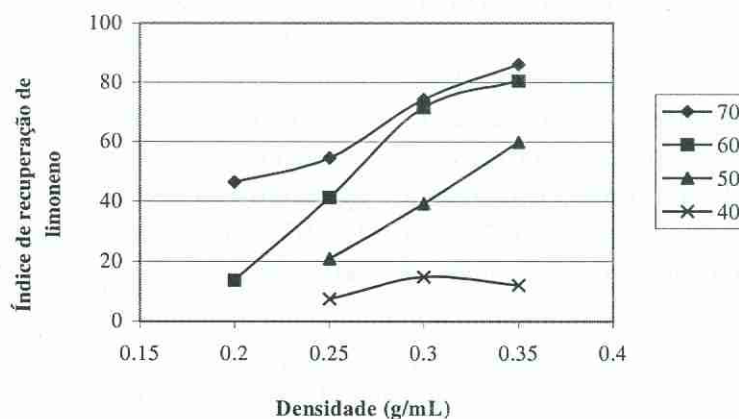


FIGURA 1 - Índice de recuperação de limoneno, em relação ao óleo bruto analisado nos extratos obtidos com CO<sub>2</sub>-SC, em diferentes condições de temperatura e densidade testadas

DUGO *et al.* (1995) verificaram melhor extração de limoneno em temperatura mais baixa e maior densidade (40 °C, 0,72 g/mL), apesar de utilizarem a mesma pressão usada no presente trabalho (120 bar). Não pode ser feita uma comparação entre aqueles resultados e os obtidos no presente trabalho em razão das diferenças entre o equipamento utilizado e o tipo de sílica-gel em que a amostra foi adsorvida.

BARTH *et al.* (1994) e SATO *et al.* (1996) usaram a densidade de 0,22 g/mL e 40 °C e de

0,30 g/mL e 40°C, respectivamente, para a retirada da fração de terpenos. Observa-se, nestes trabalhos, uma tendência de utilização de baixas densidades para a extração de terpenos não-oxigenados, mesmo quando se utiliza sílica-gel, o que também foi observado nos dados obtidos.

À temperatura de 70°C e densidade de 0,35 g/mL, a perda de citral foi mínima (Figura 2), possivelmente pelo fato de ele estar mais fortemente ligado à sílica, o que pode ser comprovado quando se utilizaram densidade e fluxo mais elevados (Figura 3).

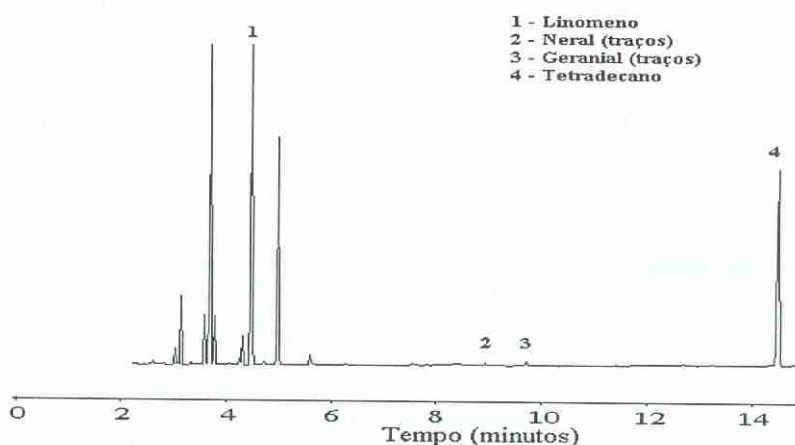


FIGURA 2 - Cromatograma do extrato obtido nas condições de 70°C e 0,35 g/mL.

Segundo BOWADT e HAWTHORNE (1995), é comum observar que a máxima solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico é alcançada na maior densidade. A solubilidade de uma substância em um fluido supercrítico é afetada pela volatilidade desta substância e pelo efeito da solvatação relacionado diretamente com a densidade. Observa-se que, em todas as densidades testadas, ocor-

reu maior índice de recuperação de citral na temperatura de 50°C, quando comparado com o obtido a 60°C, o que pode ser um indicativo de que, em temperaturas acima de 50°C, começam a ocorrer perdas de citral. Observou-se, ainda, que, na densidade de 0,78 g/mL, a recuperação de citral é praticamente a mesma em todas as temperaturas testadas (Figura 3).

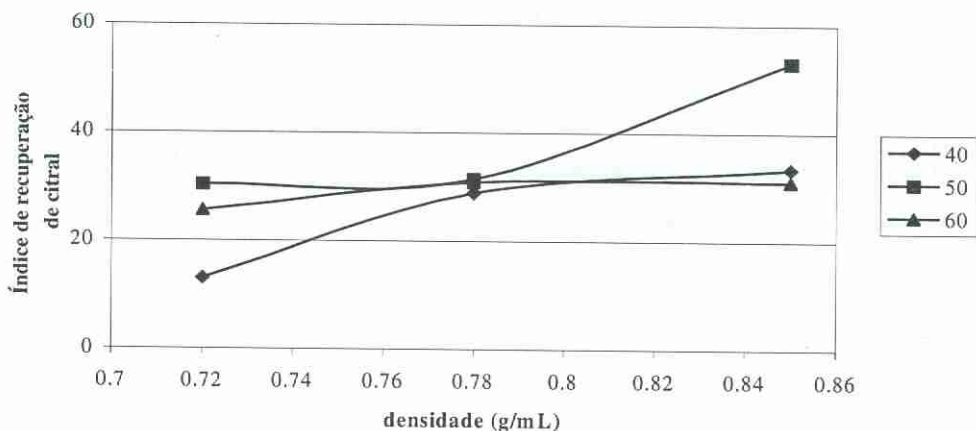


FIGURA 3 - Índice de recuperação de citral, em relação ao óleo bruto analisado nos extratos obtidos com CO<sub>2</sub>-SC, em diferentes condições de temperatura e densidade testadas.

Quando se utilizou tempo de extração acima de 6 minutos e fluxo de CO<sub>2</sub> maior que 1 mL/min, a seletividade de separação do limoneno e citral foi

diminuída, conforme se observa na Tabela 1. Nesta condição, verificou-se a dessorção de ambos os componentes, ocasionada pela saturação da sílica.

Em razão da alta volatilidade dos componentes extraídos pelo CO<sub>2</sub>-supercrítico, a temperatura do coletor de ODS foi mantida a 0°C, uma vez

que em temperaturas mais elevadas observou-se que ocorria menor retenção dos compostos, os quais eram removidos juntamente com o CO<sub>2</sub>.

TABELA 1 - Porcentagem de recuperação de limoneno e citral, à 70°C e 0,35 g/mL, em diferentes condições de extração

Tempo estático (minutos)	Tempo dinâmico (minutos)	Fluxo de CO <sub>2</sub> (mL/minutos)	% de recuperação de limoneno	% de recuperação de citral
0	6	1	86,03	1,64
2	6	1	102,57	14,21
5	6	1	94,90	21,67
0	10	1	89,33	28,11
0	15	1	83,72	28,113
0	6	2	95,31	5,64
0	6	3	102,61	20,69

### Conclusão

Os parâmetros ótimos de extração do limoneno contido no óleo essencial de limão adsorvido em sílica gel pelo CO<sub>2</sub>-supercrítico foram assim determinados: 0,35 g/mL, 70°C, tempo de extração 6 minutos e volume de 15,86 mL de CO<sub>2</sub>. A sílica gel adsorve mais fracamente o limoneno e o aumento da temperatura e densidade do CO<sub>2</sub> facilita o processo de separação.

### Referências Bibliográficas

- BARTH, D., CHOUCI, D., REVERCHON, E., DELLA PORTA, G., PERRUT, M. Desorption of lemon peel oil by supercritical carbon dioxide: deterpenation and psoralens elimination. *The Journal of Supercritical Fluids*, Cincinnati, v.7, n.3, p.178-183, May, 1996.
- BOWARDT, S., HAWTHORNE, S.B. Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, n.1+2, v.703, p. 549-571, 1995.
- DUGO, P., MONDELLO, L., BARTLE, K.D. *et al.* Deterpenation of sweet orange and lemon essential oils with supercritical carbon dioxide using silica gel as an adsorbent. *Flavour and Fragrance Journal*, Philadelphia, 10:51-58, 1995.
- ETTRE, L., ZLATKINS, A. *The practice of gas chromatography*. New York: Interscience, 1967. p. 390-405.
- FENAROLI, G. *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. 2ª ed. Cleveland: CRC Press, 1975. v.1.
- KNIFE, C.R., MILES, W.S., ROWLAND, F. *et al.* Designing a sample preparation method that employs supercritical fluid extraction. Wilmington: Hewlett-Packard Company, 1993. 134p.
- MATTHEWS, R.F., BRADDOCK, R.J. Recovery and applications of essential oils from oranges. *Food Technology*, Chicago, 41(1): 57-61, 1987.
- MERORY, J. *Food Flavorings: Composition, manufacture and use*. 2ª edição, Westport: The Avi Publishing Company, 1968. p.61-71.
- SATO, M., GOTO, M., HIROSE, T. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil. *Industrial Engineering and Chemical Research*, Washington, 34(11):3941-3946, 1995.
- SATO, M., GOTO, M., HIROSE, T. Adsorption process for the fractionation of citrus oil by supercritical carbon dioxide In: \_\_\_\_\_. *Fundamentals of adsorption*. Boston: Kluwer Academic, 1996. p. 797-804.
- SHAW, P.E. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, 27:246-267, 1979.
- STAHL, E., GERARD, D. Solubility behavior and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. *Perfumer & Flavorist*, Carol Stream, 10:29-37, 1985.
- TEMELLI, F., CHEN, C.S., BRADDOCK, R.J. Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. *Food Technology*, Chicago, 42(6):145-150, 1988.
- TEMELLI, F., O'CONNELL, J.P., CHEN, C.S., *et al.* Thermodynamic analysis of supercritical carbon extraction of terpenes from cold-pressed orange oil. *Industrial Engineering and Chemical Research*, Washington, 29(4):618-624, 1990.

Recebido em: 12/05/2000

Aceito em: 10/11/2000