



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CAROLINA MENDES FREITAS

Licenciada em Bioquímica

INTEGRAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE EUCALIPTO NUMA UNIDADE DE PIRÓLISE LENTA

MESTRADO EM QUÍMICA BIOORGÂNICA

Universidade NOVA de Lisboa

Setembro, 2023



INTEGRAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE EUCALIPTO NUMA UNIDADE DE PIRÓLISE LENTA

CAROLINA MENDES FREITAS

Licenciada em Bioquímica

Orientador: Gustavo Sousa,
Mestre em Engenharia Química, BGW, S.A.

Coorientadora: Filipa Lima,
Doutora em Engenharia de Refinação, Petroquímica e Química, BGW, S.A.

Júri:

Presidente: Luísa Maria da Silva Pinto Ferreira,
Professora Doutora, FCT-NOVA

Arguente: Marco Diogo Richter Gomes da Silva,
Professor Doutor, FCT-NOVA

Orientador: Gustavo Sousa,
Engenheiro, BGW S.A.

Integração da Extração de Óleo Essencial de Eucalipto numa Unidade de Pirólise Lenta

Copyright © Carolina Mendes Freitas, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A mim, por não desistir, e ao meu Zazu,
por miar nas horas certas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecer à BGW, que me acolheu e proporcionou todas as condições para a realização deste projeto, tornando-o inesquecível.

De seguida agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, pela experiência académica e pelo conhecimento instruído ao longo do mestrado.

À minha orientadora, a Doutora Filipa Lima, e ao meu co-orientador, Gustavo Sousa, pela paciência, sabedoria, simpatia, apoio e atenção, o elevado profissionalismo, pelo estímulo para a realização deste trabalho e, ainda, pela amizade.

Agradecer também à coordenadora do mestrado, pela disponibilidade para ajudar e fazer todos os contactos entre a empresa e a faculdade, tornando o processo mais fácil.

Quero ainda agradecer a toda a minha família, e, em especial, à minha mãe pela oportunidade e apoio para a realização de mais uma etapa, sempre com a sua força positiva e incentivando-me a crescer. Aos meus irmãos pelo amor, pelo auxílio em todos os momentos e por me mostrarem o valor de cada conquista, sem nunca desistirem de mim nem duvidarem das minhas capacidades. Ao meu namorado, por me ajudar a seguir em frente sem nunca desistir.

Para terminar, agradeço aos meus amigos de sempre por me manterem animada, pelo apoio e compreensão, mas principalmente à minha amiga Alexandra pelo apoio incondicional e carinho.

“Lembre-se da sabedoria da água; ela nunca discute com um obstáculo,
simplesmente o contorna.” (Augusto Cury).

RESUMO

A BGW S.A. é uma empresa, situada em Alvaiázere, no centro de Portugal, pioneira na Europa no total aproveitamento de materiais e energia, na produção de carvão vegetal. Aproveita na íntegra todos os gases resultantes do processo de carbonização, nomeadamente os gases condensáveis para a produção de subprodutos e dos gases não condensáveis como energia, garantindo assim zero desperdícios. Está a desenvolver uma unidade de produção de carvão através da destilação de madeira de eucalipto, tornando todo o processo totalmente inovador e único. De modo a contribuir para a máxima da organização, incluiu-se uma unidade de extração de óleo essencial de modo a valorizar a folhagem do eucalipto.

O óleo essencial de eucalipto tem vários benefícios e aplicações e é produzido a partir das folhas e pequenos ramos que não são utilizados para a produção de carvão. Com o objetivo de perceber o processo ideal para extração a nível industrial, fez-se vários testes a partir de uma técnica amiga do ambiente, destilação por arrastamento de vapor, que utiliza água para extrair os compostos voláteis da planta.

Depois de extraído o OE, este é caracterizado por GC-MS, técnica hifenada que tem a capacidade de qualificar e quantificar os compostos voláteis presentes no OE. Com esta técnica é possível identificar compostos relevantes no OE de eucalipto, como o α - pineno, limoneno, 1,8-cineole, acetato de α - terpinilo, entre outros.

O método mais adequado foi utilizando folhas inteiras, após 15 dias de colheita, obtendo cerca de 70% de 1,8-cineole, composto maioritário de interesse, num ensaio com cerca de 1 hora e com caudal 1,74 mL/min.

De acordo com vários estudos realizados, conclui-se que dentro desses parâmetros, o melhor ensaio utilizará apenas folhas após 5 dias da sua colheita, um caudal de vapor de água entre 5 e 8 mL/min e no máximo com 70 minutos.

Palavras-chave: Óleo essencial, Eucalipto, Caudal de vapor de água, 1,8-cineole, GC-MS.

ABSTRACT

BGW S.A. is a company, located in Alvaiázere, in the center of Portugal, a pioneer in Europe in the total use of materials and energy, in the production of charcoal. It makes full use of all the gases resulting from the carbonization process, namely condensable gases to produce by-products and non-condensable gases as energy, thus guaranteeing zero waste. It is developing a charcoal production unit through the distillation of eucalyptus wood, making the entire process completely innovative and unique. In order to contribute to the organization's maxim, an essential oil extraction unit was included in order to value eucalyptus foliage.

Eucalyptus essential oil has several benefits and applications and is produced from leaves and small branches that are not used for charcoal production. With the aim of understanding the ideal process for extraction at an industrial level, several tests were carried out using an environmentally friendly technique, steam distillation, which uses water to extract the volatile compounds from the plant.

After extracting the EO, it is characterized by GC-MS, a hyphenated technique that could qualify and quantify the volatile compounds present in the EO. With this technique it is possible to identify relevant compounds in eucalyptus EO, such as α - pinene, limonene, 1,8-cineole, α - terpinyl acetate, among others.

The most appropriate method was using whole leaves, after 15 days of harvesting, obtaining around 70% of 1,8-cineole, the main compound of interest, in a test lasting around 1 hour and with a flow rate of 1.74 mL/min.

According to several studies carried out, it is concluded that within these parameters, the best test will only use leaves after 5 days of harvesting, a water vapor flow rate between 5 and 8 mL/min and a maximum of 70 minutes.

Keywords: Essential oil, Eucalyptus, Water vapor flow, 1,8-cineole, GC-MS.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Valorização da folha de eucalipto.....	4
1.3	Técnicas de extração de OE.....	5
1.4	Óleos essenciais no geral e de eucalipto	8
1.5	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.....	12
2	PROBLEMAS E OBJETIVOS	15
2.1	Problema	15
2.2	Objetivo geral.....	16
2.3	Objetivos específicos	17
3	METODOLOGIA	19
3.1	Materiais	19
3.2	Preparação do Material Vegetal.....	21
3.3	Destilação a Vapor à Escala Laboratorial	22
3.4	Métodos Analíticos / Instrumentação	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Influência da fração vegetal utilizada.....	27
4.2	Influência do tempo de armazenamento da matéria vegetal.....	29
4.3	Estudo da variação do caudal de vapor médio de água.....	33

4.4	Evolução da composição do OE ao longo do processo de extração	36
4.5	pH, CQO e Teores de água no OE e no Hidrolato.....	38
5	CONCLUSÃO	41
A	ANEXOS.....	51
A.1	Curvas de Calibração	51
A.2	Índice de Kovats.....	54
A.3	Influência do tempo de armazenamento do material vegetal	55
A.4	Cromatogramas	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1 - Fábrica da BGW S.A. situada em Alvaiázere. (Adaptado de Bio Green Woods VII Goparity, n.d.).....	2
Figura 1.1.2 - Valorização em cascata na BGW S.A. a partir do <i>Eucalyptus globulus</i> . (Cortesia de BGW S.A.).....	3
Figura 1.4.1 - Curiosidade sobre os Óleos Essenciais.....	9
Figura 1.4.2 - Espécie <i>Eucalyptus globulus</i> e o seu óleo essencial. (Cortesia de Raúl Fonseca)	10
Figura 1.4.3 - Folhas de <i>Eucalyptus globulos</i> em destaque.....	11
Figura 1.5.1 - Esquema de funcionamento do GC-MS (Adaptado de Wu <i>et al</i> , 2012)	14
Figura 1.5.2 - GC-MS utilizado na realização deste trabalho.....	14
Figura 3.2.1 - Ilustração das diferentes amostras de material vegetal a serem estudadas (folhas e ramos).	22
Figura 3.3.1 - Montagem laboratorial utilizada nos ensaios de destilação a vapor. (1) – Mantas de aquecimento. (2) – Balões de 3 tubuladuras. (3) – Coluna de destilação. (4) – Peças de ligação. (5) – Condensador. (6) – Condensador de bolas. (7) – Funil. (8) – Bureta. (9) - Recipiente. (10) - Banho termostatizado.	23
Figura 3.3.2 - Separação das duas fases, orgânica (1) e aquosa (2), visível na bureta.....	23
Figura 4.2.1 - Rendimento em base seca e rendimento em base total de OE ao longo dos vários ensaios de extração realizados ao longo do armazenamento da matéria vegetal. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições. O tempo de armazenamento está representado em dias na Figura, correspondendo aos dias de intervalo a partir do corte do material vegetal (5 dias após o corte, 10 dias após o corte, etc), de modo a haver uma estabilização no peso das folhas com a perda de água. Ensaio realizado apenas com folhas inteiras (em média cerca de 950 g de folhas contidas no vaso) durante 90 minutos, recorrendo	

a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima, obtendo um caudal de vapor médio de 9 mL/min.....	30
Figura 4.3.1 - Influência da variação do caudal de vapor de água, em diferentes ensaios, comparativamente com o rendimento em base total (rendimento é menor com o aumento do caudal de vapor de água).....	33
Figura 4.4.1 - Caracterização dos compostos em estudo (α -pineno, limoneno, 1,8-cineole e acetato de α -terpinilo) ao longo de um ensaio de extração de OE de 100 minutos, com auxílio de 3 mantas de aquecimento, 2 delas na sua potência máxima e outra mantendo o <i>set point</i> igual ao indicado. O caudal de vapor médio foi de 12,7 mL/min.....	36
Anexo 1 - Curva de calibração do α - pineno utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9994.....	47
Anexo 2 - Curva de calibração do DL - limoneno utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9946.....	48
Anexo 3 - Curva de calibração do 1,8-cineole utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9974.....	48
Anexo 4 - Curva de calibração do acetato de α - terpinilo utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9951.....	49
Anexo 5 - Tabela com valores dos índices de Kovats, tanto calculado como teóricos, retirados da base de dados Pherobase (www.pherobase.com), para todos os compostos representados e respectivos tempos de retenção.....	50
Anexo 6 - Rendimento em base seca e rendimento em base total de OE ao longo dos vários ensaios de extração realizados ao longo do armazenamento da matéria vegetal. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições. O tempo de armazenamento está representado em dias na Figura, correspondendo aos dias de intervalo a partir do corte do material vegetal (5 dias após o corte, 10 dias após o corte, etc), de modo a haver uma estabilização no peso das folhas com a perda de água. Ensaio realizado apenas com folhas inteiras (em média cerca de 950 g de folhas contidas no vaso) durante 90 minutos, recorrendo a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima, obtendo um caudal de vapor médio de 9 mL/min. Esta Figura apresenta dados sobre o 50º dia após colheita.....	51
Anexo 7 - Cromatograma da análise do OE por GC-MS, apresentando vários picos correspondendo aos compostos de acordo com o seu tempo de retenção. α - Pineno (RT: 3,51); dl-Limoneno (RT: 8,21); 1,8-Cineole (RT: 8,48); p - Cimeno (RT: 10,73); Pinocarvone (RT: 20,31); (+)-	

Aromadendreno (RT: 21,31); Alloaromadendrene (RT: 22,42); Trans-pinocarveol (RT: 23,01); acetato de α - terpinilo (RT: 24,16); Veridiflorol (RT: 32,40); Globulol (RT: 33,87).....52

Anexo 8 - Cromatograma da análise do hidrolato por GC-MS, apresentando vários picos correspondendo aos compostos de acordo com o seu tempo de retenção. Metanol (RT: 2,64); 3-Metil propanal (RT: 2,87); 2-Propanol (RT: 3,01); 1,8-Cineole (RT: 9,63); p - Cimeno (RT: 10,06); Ácido acético (RT: 16,83); Furfural (RT: 17,29); Pinocarvone (RT: 18,31); 4-Terpineol (RT: 18,70); Verbenol (RT: 18,97); Trans-pinocarveol (RT: 19,21); Ácido isovalérico (RT: 19,35); Dióxido de limoneno (RT: 19,81); Ácido pentanóico (RT: 20,91); cis-carveol (RT: 22,01).....53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1-1 - Lista de reagentes utilizados com respetiva pureza e marca (N/D - Não disponível; N.A - Não aplicável).....	20
Tabela 3.1-2 - Lista de equipamentos utilizados, e respetivas funções.....	20
Tabela 4.1-1 - Dados relativos aos ensaios de extração utilizando folhas inteiras, folhas trituradas, folhas e ramos triturados e ramos triturados. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições, em duplicado (dados apresentados são a média dos ensaios), tendo-se para tal realizado ensaios com 90 minutos, com recurso a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima. Os resultados relativos à composição do óleo, obtidos para os compostos em estudo em GC-MS, são apresentados em percentagem de fração mássica.....	28
Tabela 4.2-1 - Informação detalhada auxiliar da Figura 4.2.1, relacionando os dias de armazenamento com o peso de hidrolato, o caudal de vapor de água médio, rendimento em base seca, rendimento em base total e percentagem de humidade do material vegetal.	31
Tabela 4.2-2 - Concentração mássica de cada composto em estudo no OE de eucalipto em cada dia de ensaio, durante 50 dias após o corte do material vegetal.	32
Tabela 4.3-1 - Valores correspondentes aos ensaios apresentados na Figura 4.3.1, com durações diferentes, peso de hidrolato obtido, valor de caudal de vapor de água médio, rendimento em base seca e base total e % de humidade presente nas folhas.	34
Tabela 4.3-2 - Concentração de cada composto em estudo no OE de eucalipto nos diferentes ensaios referentes à Figura 4.3.1, tendo sido obtida maior concentração de 1,8-cineole no ensaio 3.	35
Tabela 4.5-1 - Valores obtidos de CQO do hidrolato em mg/L O ₂ , do teor de água de OE e do teor de água de hidrolato, em percentagem, para os diferentes tipos de frações vegetais em estudo (folhas inteiras após colheita, folhas inteiras após 23 dias de colheita, folhas e ramos triturados e apenas ramos triturados).....	40

SIGLAS

CQO	Carência Química de Oxigênio.
EI	Ionização Eletrônica.
FT-ICR	Analisador da Transformada de Fourier acoplada a Ressonância Ciclôtrica de Iões.
GC	Cromatografia Gasosa.
GC-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa.
I&D	Investigação e Desenvolvimento.
IFN	Inventário da Floresta Nacional.
MS	Espectrometria de Massa.
OE	Óleo Essencial.
PLOT	Coluna Tubular Aberta Coberta Internamente com uma camada porosa.
q-TOF	Analisador de Tempo de Voo de Alta Resolução.
TOF	Analisador de Tempo de Voo.

INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Esta dissertação foi realizada no âmbito do mestrado de Química Bioorgânica e desenvolvida na empresa BGW S.A., empresa esta que me acolheu simultaneamente para estágio profissional. O trabalho aqui apresentado incide num dos processos que estava à data a ser implementado a nível industrial na empresa, mas que ainda carecia de diversas informações, a serem ditadas por ensaios em pequena escala.

A BGW S.A. (Figura 1.1.1), é uma empresa portuguesa fundada em 2005 cuja atividade económica incidia na exportação de bens e serviços, sobretudo produtos alimentares, de higiene e limpeza. Contudo, na última década, os responsáveis da empresa identificaram uma oportunidade de mercado com elevado potencial, assente na construção de bio refinarias avançadas na proximidade da matéria-prima. A transição na estratégia empresarial passou por uma forte aposta em atividades de investigação e desenvolvimento (I&D), as quais culminaram recentemente na edificação de uma unidade de demonstração à escala industrial de valorização da biomassa florestal, por pirólise lenta. Esta unidade apresenta um conceito inovador, de integração de correntes de energia e de matéria, a qual permite quer a validação conceptual da tecnologia desenvolvida internamente, quer a continuidade de atividades de I&D.



Figura 1.1.1 - Fábrica da BGW S.A. situada em Alvaiázere. (Adaptado de Bio Green Woods VII | Goparity, n.d.)

Tal como referido acima, o processo central da empresa é a pirólise lenta de biomassa florestal, do qual resulta o carvão vegetal, que apresenta aplicações imediatas, como por exemplo carvão para churrasco. Por norma, este é o produto principal de qualquer unidade de pirólise. Contudo, na BGW, a maximização do valor de todos os produtos e subprodutos é uma das máximas da empresa. Assim, durante o desenvolvimento da sua tecnologia de pirólise a empresa apostou também fortemente na valorização de todos os subprodutos do processo. A título de exemplo, os subprodutos da pirólise dividem-se entre os gases não condensáveis e condensáveis (vinagre de madeira e alcatrão vegetal). No caso dos primeiros, estes são reaproveitados para produzir energia para alimentar o processo, e no caso dos segundos, estes são condensados e fracionados para posterior valorização dos compostos orgânicos de interesse. Ainda assim, a integração de correntes na BGW não termina aqui, estendendo-se a montante e jusante do processo.

A atividade central foca-se no processamento de biomassa florestal, mais concretamente, no eucalipto. De referir que a unidade industrial da BGW se encontra numa zona de plantações de eucalipto, isto é, encontra-se o mais próxima possível da matéria-prima a

processar. Assim, tendo a empresa como missão a política dos “Zero desperdícios” e sendo o seu objetivo principal o aproveitamento de toda a matéria-prima usada no processo industrial, esta integrou, no seu processo central, um processo paralelo o qual tem como objetivo a valorização das folhagens do eucalipto. Assim, na pirólise são utilizadas as frações de madeira, restando as folhagens, as quais serão utilizadas primeiramente para a produção de óleo essencial de eucalipto e seguidamente serão reaproveitadas para produção de energia para consumo interno nos restantes processos. Este é um exemplo perfeito da maximização de um recurso e da sua valorização em cascata (Figura 1.1.2) (Moore *et al.*, 2017; Potschin-Young *et al.*, 2018; Ruggerio, 2021).

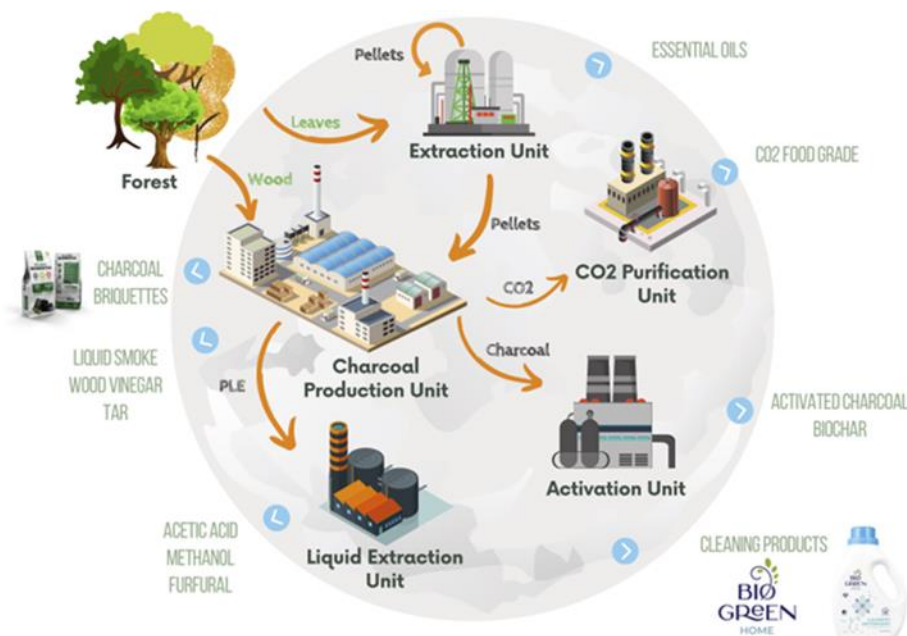


Figura 1.1.2 - Valorização em cascata na BGW S.A. a partir do *Eucalyptus globulus*. (Cortesia de BGW S.A.)

É então na valorização das folhagens que incide este trabalho, nomeadamente na produção de óleo essencial de eucalipto. A produção de óleo essencial de eucalipto não é um processo novo, contudo a sua produção integrada numa unidade de pirólise tem sim carácter único, sendo que de acordo com o nosso conhecimento à data, não se conhece nenhuma empresa de pirólise de biomassa que produza simultaneamente qualquer óleo essencial. Os desafios residem sobretudo na variabilidade da matéria-prima, uma vez que neste caso, a produção ocorrerá durante todo o ano e não em épocas específicas como ocorre em unidades

unicamente dedicadas a este processo. Também o estado da matéria-prima constituiu um desafio porque, mais uma vez, a BGW pretende maximizar toda a matéria-prima que recebe, diminuindo o impacto no processo de seleção. Assim à data, a empresa já tinha efetuado um levantamento do estado da arte e efetuado validações em pequena escala que lhe permitiu validar o processo de extração a implementar, sendo que a extração por arrastamento de vapor de água parece constituir a tecnologia com maior alcance, fácil aumento de escala e com menores custos, garantindo as propriedades dos principais compostos do óleo de eucalipto. Contudo, existiam ainda algumas dúvidas sobre o impacto de diversas variáveis, as quais foram então estudadas ao longo desta dissertação.

1.2 Valorização da folha de eucalipto

Todo este trabalho irá incidir sobre o óleo essencial de eucalipto, subproduto da fábrica proveniente da espécie *Eucalyptus globulus*, que pode ser cultivado numa variedade de condições climáticas e modificações ambientais, sendo preferencialmente encontrada em países com o clima mais quente (Hayat *et al.*, 2015). Em Portugal, esta é a espécie proeminente, que pertence ao reino *Plantae*, considerada invasora pelo seu rápido e descontrolado crescimento (Manuel & Fabião, 2014).



Figura 1.2.1 - Mata de Eucaliptos, em Alvaiázere. (Cortesia de Raúl Fonseca)

A Floresta Nacional tem uma grande importância para o nosso país, refletindo-se econômica, ambiental e socialmente, com a criação de várias indústrias. Essas indústrias, tal como a BGW, contribuem para a criação de valor e, também, contribuem para o controle do eucalipto. Esta árvore origina vários produtos, como é o caso do óleo essencial bastante utilizado em diferentes áreas, daí ser muito procurado (Tongnuanchan & Benjakul, 2014). Existem vários estudos sobre a sua eficácia antimicrobiana, anti-inflamatória, etc, mas são poucos os estudos que caracterizam e quantificam os compostos voláteis presentes no óleo.

1.3 Técnicas de extração de OE

Em várias espécies de plantas que contém compostos voláteis é possível extrair o seu OE, separando-o do material vegetal, através de diferentes métodos. A história dos OE remonta civilizações egípcias e chinesas, onde conheciam as suas propriedades utilizando-os na medicina e na cosmética (Kubeczka, 2020). São então definidos como produtos ou misturas de substâncias perfumadas, devido aos compostos químicos presentes. Os OE variam consoante a planta, mas também consoante fatores externos, como o clima e origem geográfica (Ríos, 2016). Existem vários métodos de extração do OE como a hidrodestilação, hidrodestilação assistida por micro-ondas sem solvente, hidrodestilação assistida por micro-ondas, extração com solvente, prensagem a frio, *enfleurage*, extração com CO₂ supercrítico, destilação por arrastamento de vapor, entre outras (Cassel *et al.*, 2009; Kant & Kumar, 2022). Por exemplo, o OE de café é extraído através da técnica de prensagem a frio enquanto o OE de alecrim pode ser realizado por hidrodestilação ou por destilação por arrastamento de vapor. Assim, dependendo, da matéria vegetal em causa e dependendo da aplicação do óleo a obter, o método de extração a utilizar deve ser ponderado.

A hidrodestilação consiste num processo de destilação com água, onde se aquece a matéria vegetal que está completamente mergulhada na água, onde é levada à fervura e, assim, são arrastados os compostos voláteis incluindo o óleo que, quando condensa, forma uma mistura heterogénea com a água (devido à diferença de densidade e polaridade água/óleo) (Katar *et al.*, 2022).

No caso da hidrodestilação assistida por micro-ondas, tal como o nome indica, acrescenta-se ao processo ondas eletromagnéticas de alta frequência, as quais promovem o aquecimento rápido e, conseqüentemente, economiza energia na obtenção de OE. Já a hidrodestilação assistida por micro-ondas sem solvente projeta a água *in situ* das células vegetais como solvente, onde a evaporação dessa água irá danificar as paredes celulares e as glândulas sebáceas, permitindo uma alta eficácia na extração do OE (Peng *et al.*, 2022). Relativamente à extração com solventes, é largamente utilizado o hexano, pelos seus variados atributos, como a fácil recuperação, natureza polar e baixo calor latente de vaporização. Contudo, este apresenta também desvantagens como a poluição do ar, toxicidade e nocividade. Para ultrapassar estas desvantagens, já existem alguns estudos, que apresentam soluções recorrendo a solventes verdes, como terpenos e líquidos iónicos, sendo que esta técnica é mais adequada para materiais vegetais com baixa quantidade de óleo (matérias resinosas ou aromáticas) e sensíveis ao calor (S. P. J. Kumar *et al.*, 2017). Todos estes processos de extração apresentam desvantagens comuns como o baixo rendimento, perdas de compostos voláteis ao longo do processo, longos tempos de extração, resíduos de solventes tóxicos e degradação de compostos insaturados, pelo que podem não ser os mais adequados em contexto industrial e, no caso da extração por solventes, esta não é sustentável (Khajeh *et al.*, 2004).

Para além das diferentes vertentes da hidrodestilação, existem outras técnicas utilizadas para diferentes tipos de matérias vegetais, assim como a prensagem a frio, *enfleurage* e a extração com fluidos supercríticos.

A prensagem a frio é uma técnica utilizada em espécies cítricas onde as cascas das frutas são esmagadas e pressionadas entre dois cilindros rotativos que produz a mistura de água com óleo, isto porque as glândulas sebáceas, que estão localizadas na casca, são quebradas (Ghasemy-Piranloo *et al.*, 2022).

A técnica de *enfleurage* já não é utilizada nos dias atuais pois consistia em espalhar gordura animal sobre placas de vidro e sobrepor o material vegetal. Depois, a matéria vegetal era pressionada durante dias ou semanas, podendo ser realizado a frio ou quente. Esta técnica foi

descontinuada pela morosidade e baixos rendimentos, mas principalmente pela utilização de gordura de origem animal (Ghasemy-Piranloo *et al.*, 2022).

A extração com fluidos supercríticos tornou-se um método inovador utilizado para extrair e isolar o óleo essencial de plantas aromáticas por fornecer uma extração rápida e eficaz, com temperaturas moderadas, não necessitando de etapas de limpeza e evitando o uso de solventes nocivos. Normalmente recorre-se ao dióxido de carbono (CO₂) por não ser explosivo nem tóxico e por ser facilmente eliminado dos produtos extraídos, pois é usado no seu estado supercrítico (a uma pressão de 72,9 atm e temperatura de 31,2 °C modela a densidade). Neste processo, faz-se então passar o CO₂ líquido pelo material vegetal, arrastando o OE (della Porta *et al.*, 1998; Yousefi *et al.*, 2019).

Existem alguns estudos que comparam as técnicas de hidrodestilação com a extração com CO₂ supercrítico. De forma qualitativa, a hidrodestilação é mais eficaz na extração de monoterpenos enquanto a extração com CO₂ supercrítico é mais eficaz a extrair os sesquiterpenos. Portanto, de acordo com os objetivos pretendidos é possível selecionar a técnica mais adequada (Herzi *et al.*, 2013; Rahimi-Nasrabadi *et al.*, 2012; Zhao & Zhang, 2014)

Por fim, a destilação a vapor é uma técnica parecida com a hidrodestilação, mas, em vez de ferver a planta juntamente com água, ferve-se a água num recipiente separado conduzindo o vapor para o recipiente da planta, onde aplica a lei de Dalton (a pressão total numa mistura é igual à soma das pressões parciais dos gases componentes). Ou seja, a água é transformada em vapor através de uma fonte de calor, que posteriormente passa no recipiente do material vegetal rico em OE. Desta forma, apenas os compostos voláteis são arrastados e, depois condensados (Elguea-Culebras *et al.*, 2022).

Pela diferença de densidades entre o óleo e a água formam-se duas fases (fase orgânica e fase aquosa) (Mejri *et al.*, 2018). O OE contém então uma fração volátil (entre 90 e 95% do OE) e outra não volátil (entre 1 e 10% do OE). A fração volátil é constituída por monoterpenos e sesquiterpenos, tal como derivados oxigenados (aldeídos alifáticos, álcoois e ésteres). A outra fração de óleo contém hidrocarbonetos, ácidos gordos, esteróis, carotenoides, ceras e flavonoides (K. S. Kumar, 2010). Comparativamente à hidrodestilação, a destilação a vapor é preferencialmente escolhida para folhas e materiais mais duros como raízes, ramos e sementes (Boutekedjiret *et al.*, 2003; Lainez-Cerón *et al.*, 2021).

Ainda de maneira a criar alternativas ao sistema convencional da destilação por arrastamento de vapor, Afzal *et al.* desenvolveram um sistema híbrido de destilação que agrega a energia solar ao processo, obtendo rendimentos de OE semelhantes aos obtidos pela destilação convencional (Afzal *et al.*, 2017). Já anteriormente, Munir *et al.* utilizaram a energia solar no processo de extração de OE por destilação a vapor em diferentes materiais vegetais, avaliando parâmetros como o rendimento, produtividade, eficiência e consumo de energia, onde obtiveram valores semelhantes ao esperado (Munir *et al.*, 2014).

1.4 Óleos essenciais no geral e de eucalipto

Inicialmente, os OE no geral tinham principal aplicação na indústria da perfumaria. Contudo, atualmente, devido ao seu conhecido potencial como agentes terapêuticos, os OE são já largamente utilizados em vários ramos da medicina, como a farmacologia, mas também outros produtos, tais como inseticidas (Can Başer & Buchbauer, 2015; González-Guiñez *et al.*, 2016; Pateiro *et al.*, 2018). A atividade farmacológica do OE de eucalipto está, atualmente, muito bem estudada, incluindo a atividade anti-inflamatória, antioxidante, microbiana, entre outras. A título de exemplo, a atividade anti-microbiana do OE, de algumas espécies de eucalipto, foi estudada por vários autores contra bactérias como *E. coli* e *S. aureus*, onde se obtiveram bons resultados no tratamento das mesmas (Chen *et al.*, 2022; Dhakad *et al.*, 2018).

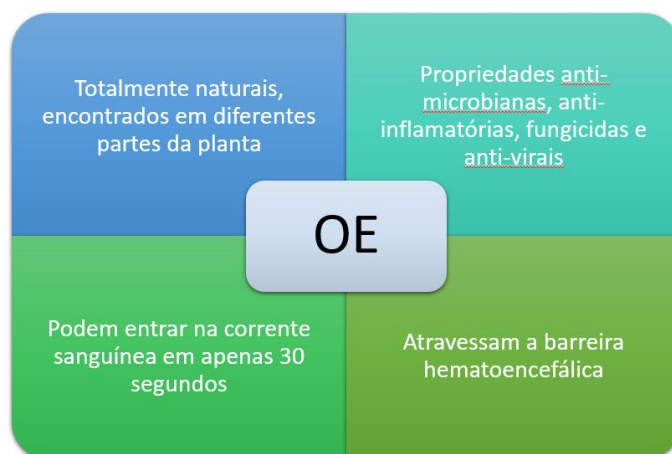


Figura 1.4.1 - Curiosidade sobre os Óleos Essenciais.

A árvore de eucalipto compreende cerca de 900 espécies diferentes, sendo que, em mais de 300 espécies, as folhas contêm OE volátil. Dentro destas, 20 espécies de eucalipto têm um elevado teor de 1,8-cineole, que confere ao OE propriedades antimicrobianas, antissépticas, antioxidantes, entre outras, fazendo deste o principal composto ativo do OE (Dhakad *et al.*, 2018; García *et al.*, 2017).

A espécie de árvore do género *Eucalyptus* mais comum em Portugal é o *Eucalyptus globulus*, que tem um cheiro fresco e um sabor picante, constituída maioritariamente por celulose vegetal. Esta árvore está inserida na lista de 20 espécies de eucalipto com mais teor de 1,8-cineole, que é dos principais compostos no OE de eucalipto. Este, por sua vez, tem origem nas folhas, sendo incolor com sabor e odor distintos (Alfian *et al.*, 2019). O OE de eucalipto apresenta uma volatilidade típica e é altamente inflamável devido à mistura de compostos orgânicos voláteis que inclui hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, éteres e ésteres. O produto ainda contém cálcio, nitrogénio, fósforo, ferro, manganês, zinco, boro e cobre (Nasr *et al.*, 2019; Pombal *et al.*, 2014).



Figura 1.4.2 - Espécie *Eucalyptus globulus* e o seu óleo essencial. (Cortesia de Raúl Fonseca)

O OE pode ser obtido a partir das folhas, ramos, flores e frutos maduros, mas alguns autores afirmam que o composto principal (1,8-cineole) existe em maior quantidade nas folhas (Hayat *et al.*, 2015; Silvestre *et al.*, 1997). A composição dos OE varia consoante a sua espécie (Maciel *et al.*, 2010), sendo que, no *Eucalyptus globulus*, os compostos mais comuns e abundantes no OE são: α - pineno, limoneno, 1,8-cineole, aromadendreno e acetato de α - terpinilo. Outros também muito comuns, mas em menor concentração são: p - cimeno, pinocarvone, alloaromadendreno, trans-pinocarveol e globulol (Rodrigues *et al.*, 2021; Surbhi *et al.*, 2021).

Normalmente, o corte dos ramos e folhas para produzir o OE é feito aquando do corte das árvores. As condições ambientais ótimas para o corte dos ramos são baixas temperaturas com alta percentagem de humidade relativa, de modo a não perder muita água (Fabrowski *et al.*, 2002). As baixas temperaturas reduzem todos os processos fisiológicos, como a respiração e a produção de etileno (Pacifici *et al.*, 2007). Estes parâmetros, assim como a morfologia das folhas difere de espécie para espécie, onde a espécie *Eucalyptus globulus* apresenta uma folhagem com forma característica, entre 8 e 15 cm de comprimento (Adnan & Mohd Adnan, 2019; Silvestre *et al.*, 1997).



Figura 1.4.3 - Folhas de *Eucalyptus globulos* em destaque.

Existem algumas variáveis que influenciam a quantidade e qualidade do óleo, como a preparação do material vegetal, ou seja, se são apenas folhas ou também incluem ramos, o corte das folhas, o caudal de vapor, o teor de humidade do material vegetal, etc. Todas estas variáveis também irão influenciar o rendimento em OE (Guerrero *et al.*, 2022). Em alguns estudos anteriores foi observada a diferença da quantidade dos componentes em relação a folhas, casca e ramos, mas não há indícios de nenhum estudo que compare os compostos predominantes do OE de eucalipto com as diferentes partes da planta (Doutora Paula Pinto José Miguel Loureiro, 2013; Forrester *et al.*, 2004; Jones *et al.*, n.d.). Ainda não há informação sobre o corte das folhas e nenhuma comparação entre folhas inteiras ou cortadas, assim como alguns dos outros parâmetros sobre o OE específico de eucalipto não é explícito na literatura.

Na extração do OE está acoplado o hidrolato, com propriedades semelhantes ao OE, mas de uma forma bastante diluída composto maioritariamente por água derivado da condensação com uma pequena porção dos componentes maioritários do OE (Pérez-Izquierdo *et al.*, 2022).

1.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

A cromatografia é uma técnica analítica que permite a separação, identificação e purificação dos componentes de uma mistura para análise qualitativa e quantitativa (Coskun, 2016; Hibbert, 2012), podendo ser líquida ou gasosa (Coskun, 2016).

Particularmente, a cromatografia gasosa (GC) é uma das técnicas analíticas mais importantes da química moderna que veio ajudar a análise composicional, mas também se alargou para outras áreas, tal como a química e a bioquímica (Bartle & Myers, 2002). O equipamento do GC é constituído pelo gás de arrastamento inerte, que está contido numa garrafa, sequencialmente ligada ao regulador de fase e à válvula de controlo do fluxo conectada à coluna dentro do equipamento. No caso de um GC simples, depois da coluna existe um detetor, mas como será referido mais à frente, o GC acoplado à espectrometria de massa (MS) injeta a amostra da coluna para um novo componente (Hibbert, 2012; Scott & Perry, 1998).

A coluna do GC é a peça fundamental para que o equipamento desempenhe a sua função (Rahman *et al.*, 2015), tendo sofrido alterações e melhorias ao longo dos anos. O emprego de gás como fase móvel permitiu obter algumas qualidades, tais como melhor resistência mecânica e térmica, inerte, capacidade de separação e sensibilidade analítica (Mametov *et al.*, 2019).

No GC, a amostra é vaporizada e injetada na coluna, onde é arrastada pelo fluxo de um gás inerte empregado como fase móvel e os seus componentes são separados de acordo com as suas diferenças nas propriedades químicas e físicas e também nas interações com a fase estacionária (Rahman *et al.*, 2015). Quanto maior a interação entre os analitos e a fase estacionária, maior será seu tempo de retenção na coluna, dando origem à ordem de eluição dos analitos. (Abraham *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2002; Rotzsche, 1991).

As colunas podem ser capilares ou empacotadas, sendo que existem diferentes tipos de colunas capilares, cada uma com funções e especificações diferentes: quiral, extremamente polares, altamente polares, polares intermediárias, não polares e PLOT. Um dos tipos de coluna utilizado para analisar os OE e o hidrolato é a capilar não polar, pois apresenta uma excelente relação sinal-ruído para aplicações analíticas, proporcionando melhor sensibilidade e

integridade espectral em massa (Rahman *et al.*, 2015). Por exemplo, a TG-WAX MS é uma coluna polar enquanto a TG-5 MS é uma coluna não polar (Rogers *et al.*, 2004).

É a coluna que faz a conexão do GC para a MS, pelo que estas técnicas acopladas permitem a determinação da estrutura do analito e a identificação inicial das substâncias encontradas numa amostra que nunca tenha sido testada. (Majchrzak *et al.*, 2018). Esta junção de técnicas permite analisar compostos voláteis e semi voláteis alcançando a separação dos compostos presentes numa amostra com base no princípio da retenção seletiva (Carmona & Picó, 2018), que consiste no diferente comportamento dos componentes de uma mistura sobre um suporte específicos e uma fase gasosa que flui através do suporte (Coskun, 2016).

A primeira contribuição da MS para a ciência foi demonstrar a existência de isótopos (Griffiths, 2008), sendo que atualmente é capaz de identificar e quantificar compostos através da sua relação massa/carga, como também elucidar propriedades químicas e estruturais de uma molécula.

Os espectrómetros de massa são constituídos por três componentes principais: fonte de iões (produz iões gasosos a partir da substância que está a ser analisada), analisador de massas (agrupa os iões consoante as suas características de acordo com a sua relação massa/carga) e detetor (deteta e regista a abundância relativa de cada espécie iónica envolvida), onde a amostra é injetada da coluna diretamente para a fonte de iões (McPherson *et al.*, 2021). Embora a fonte de iões seja importante para ocorrer a ionização do analito e ser possível uma posterior contagem no detetor, o analisador de massa, devido à sua função de determinar a relação massa/carga dos iões, torna-o imprescindível no equipamento. Alguns dos analisadores são: quadrupolo, FT-ICR e Orbitrap. (Haag, 2016).

O analisador de massa quadrupolo oferece vantagens como a flexibilidade, simplicidade, facilidade de interligação ao GC e velocidade de digitalização entre picos para monitorização de iões múltiplos. O analisador quadrupolo consiste em quatro hastes paralelas eletricamente conectadas em pares diagonalmente opostos e assim é alcançada a separação da massa. Os quadrupolos oferecem uma varredura muito rápida limitada apenas pelo impedimento aquando da mudança de potenciais elétricos e, portanto, são adequados para integrar técnicas acopladas como o GC-MS (Welham, 2005).

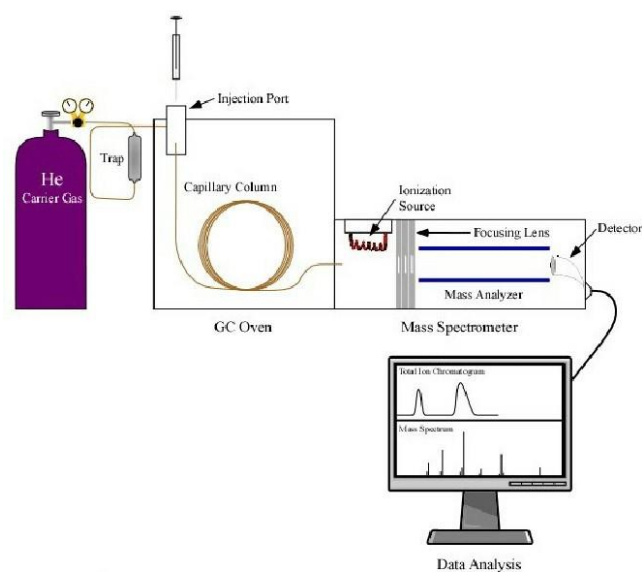


Figura 1.5.1 - Esquema de funcionamento do GC-MS (Adaptado de Wu *et al.*, 2012)

O GC-MS tem diversas aplicações (Hübschmann, 2008; Huebschmann, 2015), desde simples até acoplada com outras técnicas de análise ou extração, tendo sido, neste trabalho, utilizado para caracterizar as amostras de OE e hidrolato produzidos no laboratório extraídos da espécie de *Eucalyptus globulus*.



Figura 1.5.2 - GC-MS utilizado na realização deste trabalho

PROBLEMAS E OBJETIVOS

2.1 Problema

A história dos OE remonta os primórdios das civilizações chinesas e egípcias que conheciam muito bem as plantas aromáticas e as propriedades dos seus OE, sendo considerada uma das formas mais antigas de medicina e cosmética (Kubeczka, 2020).

De acordo com o IFN (Inventário da Floresta Nacional), a maior parte da área florestal, cerca de 26% equivalente a 845 mil hectares, é ocupada por eucaliptos (Floresta Portuguesa - PEFC Portugal, 2022). O eucalipto é considerado uma árvore invasora, pelo que é utilizada em várias indústrias, como é o caso da BGW que utiliza o eucalipto para produzir carvão e óleo essencial.

Atualmente, os OE têm vindo a crescer devido aos seus variados benefícios e diferentes aplicações, como também a procura de produtos mais naturais. Associado a um estilo de vida mais saudável, a sociedade tem vindo a implementar alguns conceitos, como a sustentabilidade, que tem várias definições, mas todas remetem para a capacidade de interação com o mundo, preservando o meio ambiente de modo a não comprometer os recursos naturais (Moore *et al.*, 2017). A BGW, que tem esta preocupação, está a criar formas de utilizar toda a matéria vegetal transformando-a noutros produtos de interesse, tal como é o caso do OE. O OE deriva das folhas e pequenos ramos do eucalipto, que até então seriam esquecidos na natureza, que seguem num processo de destilação a vapor. Esta técnica é limpa e sustentável pois apenas utiliza H₂O e uma fonte de calor, o que torna o processo simples e ideal, visto que outras indústrias a grande escala recorrem a outros métodos menos sustentáveis, prejudicando

o meio ambiente. O composto 1,8-cineole confere bastantes propriedades, o que faz com que a procura do OE de eucalipto seja mais seletiva, de modo a encontrarem OE quimiotipados com elevada percentagem deste composto e, ainda, elevando o seu valor comercial.

O problema a ser ultrapassado é chegar a um OE com elevada concentração de 1,8-cineole através desta técnica, a destilação por arrastamento de vapor, em contexto industrial, destacando-se pela qualidade e sustentabilidade.

2.2 Objetivo geral

O principal objetivo é a produção em pequena escala de OE tendo o 1,8-cineole como composto maioritário e a sua caracterização por GC-MS de modo a compreender o processo ideal para a produção a escala industrial.

2.3 Objetivos específicos

Conhecer e compreender:

- A importância económica e farmacológica dos OE.
- Protocolos experimentais de técnicas básicas de laboratório (CQO, Titulação Karl Fischer, GC-MS).
- Produções em pequena escala de processo de destilação a vapor.
- Principais funções dos compostos presentes no OE.
- Diferentes técnicas de extração de OE.
- Caracterização de amostras qualitativa e quantitativamente.

Dar valor:

- A fundamentos sobre os diversos métodos na execução de procedimentos.
- Aos cuidados de manuseamento e segurança dos reagentes, equipamentos e materiais utilizados.
- Às regras de segurança relativos aos reagentes e ao manuseamento dos equipamentos.

Aplicar:

- Técnicas de extração de OE e métodos para a sua caracterização.
- Conhecimentos previamente adquiridos sobre manuseamento do material, das regras de segurança, realização dos protocolos experimentais e tratamento/análise de dados e discussão de resultados.

METODOLOGIA

Esta dissertação foi realizada no laboratório da BGW S.A., situado em Alvaiázere, sendo financiado por verbas próprias da empresa. A realização deste trabalho teve duração de 6 meses e utilizou-se folhas da espécie de *Eucalyptus globulus*, colhidas em dezembro e janeiro. Os ensaios previstos eram de folhas inteiras, folhas trituradas, folhas e ramos triturados, ao longo do tempo e com variações das condições de ensaio.

3.1 Materiais

Os ensaios de extração de óleo essencial de eucalipto foram realizados utilizando material vegetal proveniente de Alvaiázere, da espécie *Eucalyptus globulus*, tendo o corte sido feito com menos de 48 horas de antecedência.

Relativamente a todos os materiais químicos e equipamentos utilizados neste trabalho, estes encontram-se enumerados na Tabela 3.1-1 e 3.1-2, consecutivamente.

Tabela 3.1-1 - Lista de reagentes utilizados com respectiva pureza e marca (N/D - Não disponível; N.A - Não aplicável)

Composto	Pureza	Marca
Isopropanol	99,9%	Carlo Erba
Butanol	99,8%	Carlo Erba
Eucaliptol	99,0%	Sigma-Aldrich
α -Pinenol	98%	Sigma-Aldrich
dl-Limoneno	N/D	Sigma-Aldrich
Acetato de α -terpinilo	$\leq 15\%$	Sigma-Aldrich
H ₂ O	N.A	Carlo Erba

Tabela 3.1-2 - Lista de equipamentos utilizados, e respectivas funções.

Equipamentos	Modelo e Marca	Função
GC-MS	Modelo ISQ (MS) 7000 (MS) Trace 1300 (GC), Thermo Scientific	Caracterização das amostras de OE quantitativa e qualitativa, assim como do hidrolato
Karl-Fischer	Modelo 870 KF Titrimo Plus, Metrohm	Permite, de forma rápida, aferir o teor de água presente nas amostras por oxidação-redução
Estufa	Modelo SLW 53 simple, Pol-EKO	Auxilia na determinação da percentagem de água presente nas folhas
Mantas de aquecimento	Modelo Heating mantle Series 658, nahita blue Modelo Fibroman HT-W, P selecta	Fonte de calor escolhida para fazer evaporar a água do sistema de extração de OE

Placa de aquecimento	Modelo Arex digital pro, Velp Scientifica	Fonte de calor auxiliar para ensaios com 3 fontes de calor
Balança	Modelo ALJ310-4A, Kern	Pesagens
Triturador	Modelo GC-KS2540, Einhell	Trituração dos ramos e folhas
Bloco de aquecimento	Modelo Nanocolor Vario-Mini, Macherey-Nagel	Digestão dos tubos de CQO
Fotómetro	Modelo PF-12 Plus, Macherey-Nagel	Aparelho de medida utilizado na determinação da CQO
Medidor de pH	Modelo edge, Hanna	Mede o potencial hidrogeniónico das amostras
Banho termostático com circulação	Modelo Digiterm TFT, P selecta	Banho-maria de arrefecimento

3.2 Preparação do Material Vegetal

Após a recolha do material vegetal, este foi acondicionado em ambiente controlado de forma a tornar-se possível o estudo de diversas variáveis que podem afetar o processo, sobretudo o efeito do tempo no material vegetal. Previamente a cada ensaio, as folhas foram separadas dos ramos, tendo estas sido usadas inteiras ou trituradas. Foi também estudado o efeito da presença dos ramos, tendo-se para tal feito variar a proporção de folhas/ramos nos ensaios de extração (Figura 3.2.1). Nos ensaios de folhas/ramos, o material vegetal foi utilizado na forma triturada.



Figura 3.2.1 - Ilustração das diferentes amostras de material vegetal a serem estudadas (folhas e ramos).

3.3 Destilação a Vapor à Escala Laboratorial

A montagem de equipamentos de laboratório utilizados nos ensaios de destilação a vapor, realizados no laboratório do departamento de I&D da BGW, encontra-se representada na Figura 3.3.1. A montagem é constituída por 2 ou 3 balões de 3 tubuladuras unidos entre si, sendo que um deles se encontra imediatamente abaixo do vaso onde se dá a extração. Os balões são carregados com água destilada previamente a cada ensaio, sendo fornecida energia utilizando-se mantas de aquecimento. O processo de aquecimento é controlado por meio da utilização de termopares integrados nas mesmas mantas de aquecimento. O vaso de extração ($\sim 4850 \text{ cm}^3$) tem a forma cilíndrica e o mesmo é previamente carregado com material vegetal a cada ensaio. Imediatamente após o vaso de extração estão conectados dois condensadores, por onde irá passar o vapor, que em contacto com o fluido frio condensa, dando origem à mistura de OE e hidrolato. A recolha desta mistura dá-se numa bureta, a qual permite, em fluxo contínuo, a separação de fases (entre o OE e hidrolato – Figura 3.3.2), acumulando-se assim OE na mesma, e permitindo a saída contínua de hidrolato pelo fundo da bureta (usando-se a

torneira para acertar este fluxo). A utilização da bureta permitiu ainda a monitorização do caudal de vapor utilizado em cada ensaio.

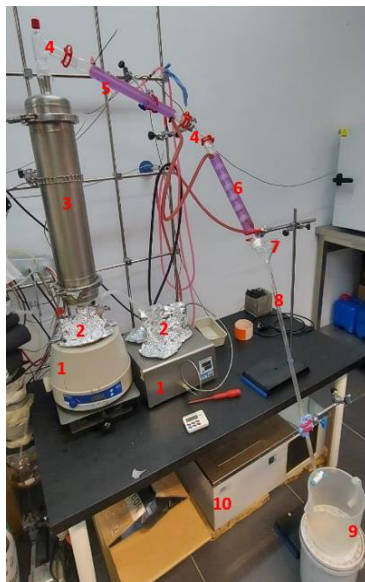


Figura 3.3.1 - Montagem laboratorial utilizada nos ensaios de destilação a vapor. (1) – Mantas de aquecimento (fonte de calor). (2) – Balões de 3 tubuladuras com água. (3) – Vaso de extração com material vegetal. (4) – Peças de ligação. (5) – Condensador. (6) – Condensador de bolas. (7) – Funil. (8) – Bureta. (9) - Recipiente. (10) - Banho termostatzado.

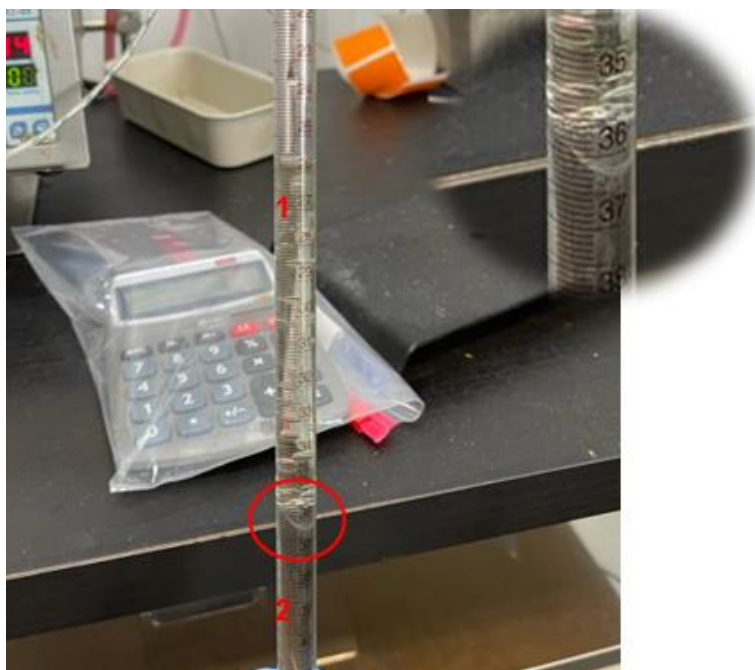


Figura 3.3.2 - Separação das duas fases, orgânica (1) e aquosa (2), visível na bureta.

No momento de cada ensaio, a biomassa carregada no vaso de extração é previamente semi quantificada e caracterizada em termos do seu teor em água. Para tal, recorreu-se a cerca de 60 g de amostra representativa do que era introduzido no vaso, e a mesma foi colocada na estufa a 105 ± 2 °C, durante 7h e/ou até peso constante. Após esse tempo, retirou-se a amostra da estufa e deixou-se à temperatura ambiente num exsiccador, tendo sido pesada quando a temperatura estabilizou. Considerou-se o peso final seco após atingir massa constante, onde o teor em água (%_{água}, m/m) do material vegetal foi definido pela seguinte equação:

$$\%_{\text{água}} = \frac{m_{\text{Biomassa Húmida}} - m_{\text{Biomassa seca}}}{m_{\text{Biomassa Húmida}}} \times 100$$

A determinação do teor em água do material vegetal, no momento da extração, é de suma importância no que toca ao estudo do impacto de diversas variáveis, uma vez que desta forma é possível normalizar o rendimento de todos os ensaios para posterior comparação. Após terminado cada ensaio de extração, procedeu-se à semi quantificação do hidrolato e do OE. Considerando a quantidade de OE obtida em cada ensaio e considerando a quantidade de matéria vegetal utilizada no mesmo ensaio, procedeu-se à determinação do seu rendimento. Este foi determinado em base total (η bt), e base seca (η bs), de acordo com as seguintes equações:

$$\eta_{bt} = \frac{m_{OE}}{m_{Biomassa}} \times 100$$

$$\eta_{bs} = \frac{m_{OE}}{m_{Biomassa} - \frac{m_{Biomassa} \times \%_{\text{água}}}{100}} \times 100$$

A fração de OE foi caracterizada via cromatografia gasosa, de forma a caracterizar a mesma qualitativamente e também de forma a semi quantificar os compostos de interesse (α - pineno, DL- limoneno, 1,8-cineole e acetato de α - terpinilo). Esta foi ainda analisada em

termos de teor em água por meio de titulações. No caso da fração de hidrolato, esta foi caracterizada em termos de carga orgânica, recorrendo-se à determinação da carência química em oxigénio (CQO), e pH.

3.4 Métodos Analíticos / Instrumentação

Neste trabalho, a análise qualitativa e quantitativa do OE foi realizada, em grande parte, via cromatografia gasosa (GC Trace 1300) acoplada à espectrometria de massas (MS ISQ 7000), tendo-se recorrido a uma coluna capilar polar TG-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Foi utilizado Hélio como gás de arrastamento, com um fluxo de 1 mL/min. O volume injetado foi de 0,50 μ L, trabalhando em modo split, com um rácio de 50 mL/min, e a temperatura do injetor foi mantida a 200 °C. O programa de temperatura do forno iniciou-se a 50 °C, durante 4 min, depois aumentou-se até aos 180 °C, a 4 °C/min, onde se manteve nesta temperatura durante 1 min. A temperatura da interface e da fonte de ionização mantiveram-se a 220 °C, trabalhando por ionização eletrónica (EI), em que a aquisição de dados foi em modo General entre 29 e 400 DA. A caracterização qualitativa dos compostos foi levada a cabo através da comparação do seu espectro iónico com as bibliotecas disponíveis, utilizando o software XCalibur. A caracterização incidiu sobretudo nos seguintes compostos de interesse: α -pineno, dl-Limoneno, 1,8-cineole e acetato de α -terpinilo, tendo estes os seguintes tempos de retenção: 3,49; 8,18; 8,45 e 24,13 minutos, respetivamente. Já no caso da caracterização quantitativa, procedeu-se à determinação prévia de curvas de calibração externa para os mesmos compostos de interesse, tendo-se utilizado o butanol como padrão interno e isopropanol como solvente. De referir que as curvas de calibração foram determinadas recorrendo a seis pontos, tendo-se obtido R^2 acima de 0,99 para todos os compostos (Anexo A.1).

A identificação dos compostos, para além de ser feita a partir do GC-MS, agrega-se ao calculado do índice de Kovats. Este índice descreve o comportamento da retenção de cada composto analogamente ao de alcanos equivalentes, fornecendo informação acerca da sequência da eluição dos compostos (Anexo A.2).

A titulação Karl Fischer automática foi utilizada de forma a determinar o teor em água presente na fração de OE. As titulações foram realizadas para cada tipo de ensaio, de modo a verificar a constância de valores obtidos para os diferentes ensaios, bem como nas amostras de hidrolato.

A carência química do oxigênio (CQO) do hidrolato foi determinada recorrendo a testes de CQO, os quais permitem uma determinação rápida recorrendo a uma análise fotométrica. Para tal, recorrendo aos kits da marca Macherey-Nagel, a amostra foi previamente digerida (Digester COD 4000 – Dicromato de potássio), e a CQO imediatamente determinada através da leitura no fotómetro.

O valor de pH dos hidrolatos foi determinado recorrendo ao medidor de pH de modo a controlar a sua acidez.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tal como referido anteriormente, este trabalho centrou-se essencialmente no estudo da extração de óleo de eucalipto, utilizando vapor de água como meio de arrastamento, tendo-se, para tal, feito variar as condições de extração. Ainda salientar que este trabalho se enfocou, também, na composição do óleo de eucalipto e do hidrolato, algo que por regra não é tido em conta na literatura, aquando da análise de um processo deste tipo.

4.1 Influência da fração vegetal utilizada

Tendo em conta a literatura, é perceptível que, por regra, os estudos focam-se apenas na folha. Contudo, e tendo em conta o interesse industrial do processo, é importante perceber primeiramente a nível laboratorial qual o impacto da presença de outros materiais que não folhas, como é o exemplo dos ramos. Adicionalmente, estudou-se também o impacto no processo de extração utilizando folhas inteiras e folhas trituradas.

Assim, após a colheita do material vegetal, realizaram-se primeiramente ensaios com folhas inteiras, folhas trituradas, folhas e ramos triturados e apenas ramos triturados. Os ramos utilizados tinham em média 1,1 cm de diâmetro, sendo que o diâmetro máximo foi de 1,7 cm. A relação entre ramos e folhas acondicionados na coluna foi de, aproximadamente, 1:1. Todos estes ensaios foram realizados nas mesmas condições, com recurso a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima, durante 90 minutos, tendo-se registado em média um caudal de 9,5 mL/min de vapor de água.

Tabela 4.1-1 - Dados relativos aos ensaios de extração utilizando folhas inteiras, folhas trituradas, folhas e ramos triturados e ramos triturados. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições, em duplicado (dados apresentados são a média dos ensaios), tendo-se para tal realizado ensaios com 90 minutos, com recurso a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima. Os resultados relativos à composição do óleo, obtidos para os compostos em estudo em GC-MS, são apresentados em percentagem de fração mássica.

	Folhas Inteiras	Folhas Trituradas	Folhas e Ramos Triturados	Ramos Triturados
Massa Vegetal (g)	900	1025	883	524
Caudal de vapor médio (mL/min)	9,7	9,5	9,2	9,9
OE (g)	16,0	16,1	12,1	4,4
Rendimento base total (%)	1,8	1,6	1,1	0,8
Rendimento base seca (%)	1,9	1,7	1,4	1,5
α - Pineno (% m/m)	9,9	12,5	14,5	13,9
Limoneno (% m/m)	6,4	7,9	9,4	5,5
1,8- Cineole (% m/m)	68,8	81,7	62,8	58,3
Acetato de α - terpinilo (% m/m)	3,3	5,0	5,7	6,2

Analisando os resultados obtidos para os diferentes cenários em estudo, é facilmente perceptível, pela tabela 4.1-1, que a presença de ramos afeta o rendimento do processo, o que, como já era esperado vem confirmar que esta fração vegetal é menos rica em óleo e por sua vez também apresenta uma menor concentração de 1,8-cineole. Contudo, ainda assim, conseguimos um rendimento cerca de 0,8 %, quando utilizados só ramos.

O triturado de folhas e ramos indica uma elevada concentração de α - pineno, sendo este mais elevado do que nos restantes ensaios, próximo ao valor indicado para o ensaio apenas com ramos. Isto sugere que os ramos possuem mais α - pineno do que os restantes compostos em estudo e por isso os valores são mais elevados. Já a concentração de 1,8-cineole é ligeiramente mais elevada do que no ensaio anterior, visto que se utilizaram folhas trituradas. Comparando estes dois ensaios, podemos apontar que as folhas são a fração vegetal que contém mais teor de 1,8-cineole e o rendimento também é melhor.

Por outro lado, no ensaio das folhas trituradas vemos que se obteve a maior concentração de 1,8-cineole no OE, possivelmente devido ao facto das folhas estarem trituradas e, portanto, a sua extração é favorecida em detrimento dos restantes compostos. Em comparação com o ensaio com folhas inteiras, todos os compostos caracterizados apresentaram menor concentração, mas o rendimento foi ligeiramente superior do que no ensaio com folhas trituradas.

O ensaio apenas com folhas inteiras demonstra ótimos resultados com pouca preparação do material vegetal, onde apenas se separa as folhas dos ramos. O rendimento apresentado é mais elevado do que nos restantes ensaios e a composição do OE contém concentrações mais baixas dos compostos, sendo que apresenta na mesma um valor elevado de 1,8-cineole.

Todos os ensaios demonstram uma composição equilibrada de todos os compostos, excluindo o 1,8-cineole, entre 3-10%, entre diferentes frações vegetais.

Assim, tanto o ensaio de folhas inteiras ou de trituradas são ótimos exemplos de extração de OE, mas devido à rápida preparação da fração vegetal, optou-se por utilizar apenas folhas inteiras para os seguintes estudos.

4.2 Influência do tempo de armazenamento da matéria vegetal

Mais uma vez, tendo em conta o interesse industrial do processo, interessa perceber a influência do tempo de armazenamento do material vegetal no rendimento do processo. Assim, após ter-se procedido à recolha das folhas de eucalipto, as mesmas foram armazenadas e procedeu-se à realização de ensaios de extração ao longo de 50 dias. Nos primeiros dias

efetuaram-se ensaios com mais regularidade, uma vez que corresponde à fase em que as folhas perdem a maior quantidade de água, tendo-se posteriormente reduzido a regularidade dos ensaios, tal como se pode verificar na Figura 4.2.1. Todos estes ensaios foram realizados sob as mesmas condições, de forma a poder comparar os resultados obtidos, onde o *setup* constituía 2 balões, cada um numa manta de aquecimento sempre na sua potência máxima. Cada balão continha 1 L de água destilada, fazendo-se passar vapor de água pelo vaso durante 90 minutos.

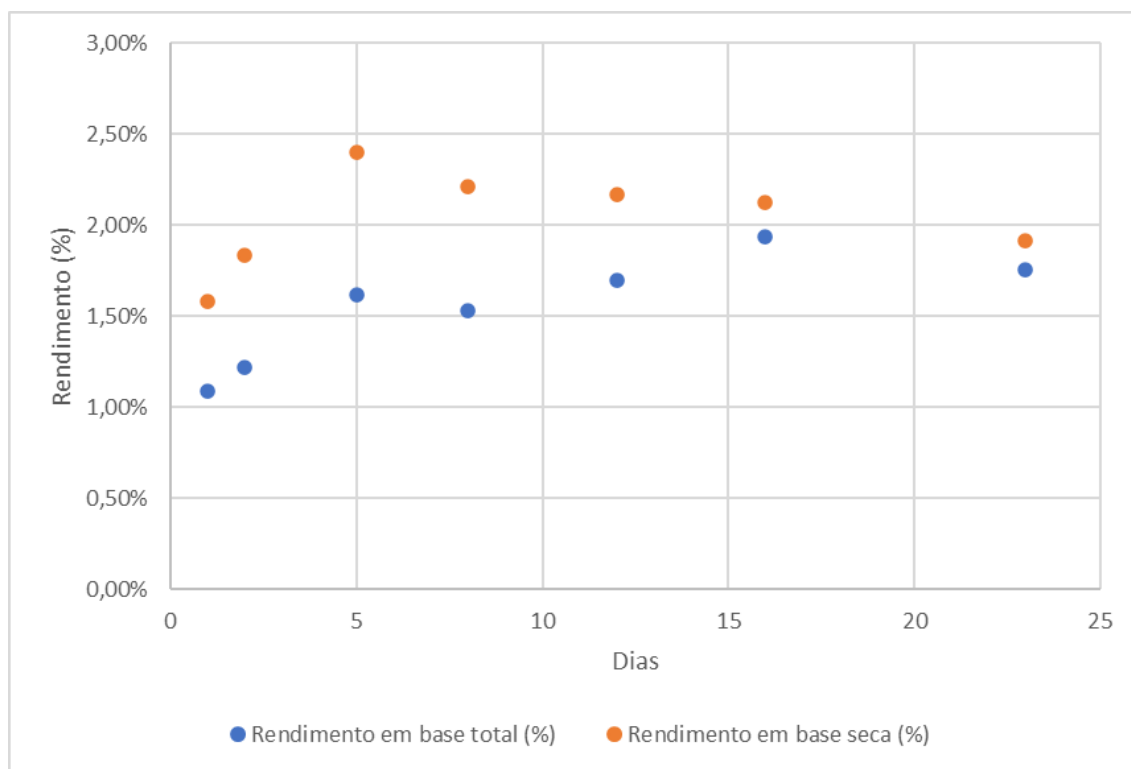


Figura 4.2.1 - Rendimento em base seca e rendimento em base total de OE ao longo dos vários ensaios de extração realizados ao longo do armazenamento da matéria vegetal. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições. O tempo de armazenamento está representado em dias na Figura, correspondendo aos dias de intervalo a partir do corte do material vegetal (5 dias após o corte, 10 dias após o corte, etc), de modo a haver uma estabilização no peso das folhas com a perda de água. Ensaio realizado apenas com folhas inteiras (em média cerca de 950 g de folhas contidas no vaso) durante 90 minutos, recorrendo a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima, obtendo um caudal de vapor médio de 9 mL/min.

Através da Figura 4.2.1, é possível perceber que, de forma geral, inicialmente o rendimento do processo de extração aumenta com o tempo de armazenamento do material vegetal e que, rapidamente, estabiliza. O melhor rendimento registou-se 5 dias após a colheita do material vegetal, com cerca de 2,4 % em base seca e 1,6 % em base total. Posteriormente o rendimento do processo diminui ligeiramente, mas podemos ver que, a partir do 16º dia, este estabiliza, o que deverá estar diretamente relacionado com o processo de secagem da matéria vegetal. De notar que no 16º dia após colheita se obteve os rendimentos mais próximos (o rendimento em base seca e o rendimento em base total, graças à estabilidade da humidade). Tendo em conta o interesse industrial, podemos assim concluir que o tempo de armazenamento não constituirá uma variável a controlar, uma vez que o rendimento do processo apenas variou entre 1,6 e 2,4%, sendo que o valor mais baixo foi obtido no início do armazenamento, algo que dificilmente ocorrerá em contexto industrial.

Tabela 4.2-1 - Informação detalhada auxiliar da Figura 4.2.1, relacionando os dias de armazenamento com o peso de hidrolato, o caudal de vapor de água médio, rendimento em base seca, rendimento em base total e percentagem de humidade do material vegetal.

Dia	Hidrolato (mL)	Caudal de vapor médio (mL/min)	Rendimento base seca (%)	Rendimento base total (%)	% Humidade
1	780	8,7	1,6	1,1	31,0
2	820	9,1	1,8	1,2	33,4
5	840	9,3	2,4	1,6	32,8
8	830	9,2	2,2	1,5	30,7
12	790	8,7	2,2	1,7	21,8
16	685	7,6	2,1	1,9	9,1
23	890	9,2	1,9	1,8	8,4
50	834	9,2	2,0	1,8	8,6

Tabela 4.2-2 - Concentração mássica de cada composto em estudo no OE de eucalipto em cada dia de ensaio, durante 50 dias após o corte do material vegetal.

Dia	% α - Pineno	% Limoneno	% 1,8-cineole	% Acetato de α - terpinilo
1	12,9	6,4	66,4	3,5
2	11,0	6,1	70,8	4,2
5	12,9	7,0	69,3	4,5
8	15,4	7,5	73,2	4,3
12	10,3	6,5	75,6	4,1
16	11,0	8,1	76,7	4,6
23	11,2	5,7	68,9	4,2

A Tabela 4.2-2 exhibe a concentração mássica no OE de cada composto em estudo, relacionando os dias após a colheita e, conseqüentemente, o rendimento da extração de OE. O composto de interesse, 1,8-cineole apresenta maior concentração no 16º dia após colheita (76,7 %). Este ensaio demonstrou uma subida significativa de limoneno, mantendo o α - pineno e o acetato de α - terpinilo nos valores obtidos nos dias anteriores. Sabe-se que o limoneno demonstra efeitos tóxicos na membrana celular comprometendo a permeabilidade seletiva. Através do seu mecanismo de ação, esta subida no 16º dia após colheita pode revelar que é produzido como defesa de saída de água, até se esgotar.

A diferença da concentração de cada composto entre si não demonstra uma tendência consistente, pelo que se pode afirmar haver oscilações, mas também estas oscilações se devem, possivelmente, a erros na semi quantificação por GC-MS.

4.3 Estudo da variação do caudal de vapor médio de água

Para estudar a relação entre o rendimento e o caudal de vapor de água utilizado, foram realizados seis ensaios com diferentes caudais. O caudal de vapor de água consiste na quantidade de vapor que passa pelas folhas por minuto e, para forçar a variação de caudal foi necessário adicionar/retirar balões e mantas de aquecimento.

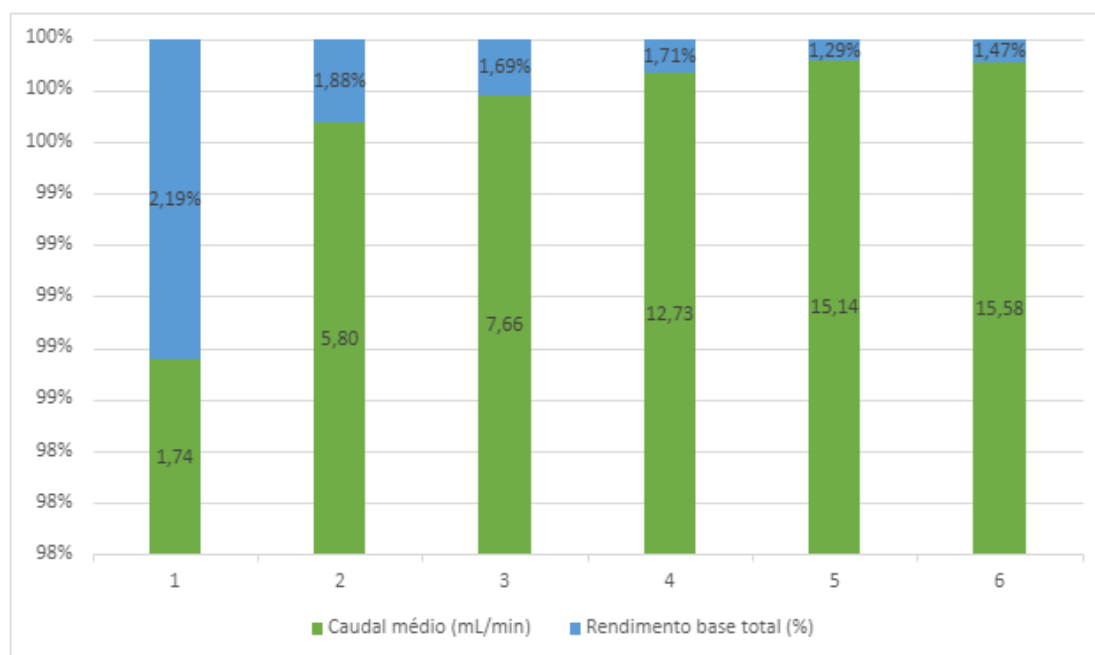


Figura 4.3.1 - Influência da variação do caudal de vapor de água, em diferentes ensaios, comparativamente com o rendimento em base total (rendimento é menor com o aumento do caudal de vapor de água).

Analisando a Figura 4.3.1, é possível ver que existe uma tendência. De forma geral, com o aumento do caudal, regista-se uma diminuição no rendimento do processo. O caudal mais baixo utilizado foi aquele que apresentou maior rendimento, o que sugere que o tempo de contacto do vapor de água com a matéria vegetal afeta o rendimento, possivelmente proporcionando também um maior contacto do vapor de água com as folhas. Isto porque o vapor de água deve seguir caminhos preferenciais quando os caudais são muito elevados, também devido ao enchimento da coluna.

Pensando em vantagens e desvantagens, pode afirmar-se que quanto mais lento for a extração de OE mais vantajoso se torna o processo, não significando a melhor qualidade do OE obtido, como é visível na tabela 4.3-2.

Tabela 4.3-1 - Valores correspondentes aos ensaios apresentados na Figura 4.3.1, com durações diferentes, peso de hidrolato obtido, valor de caudal de vapor de água médio, rendimento em base seca e base total e % de humidade presente nas folhas.

Ensaio	Tempo do ensaio (min)	Hidrolato (g)	Caudal de vapor médio (mL/min)	Rendimento base total (%)	Rendimento base seca (%)	% Humidade
1	164	290	1,7	2,2	2,4	8,0
2	123	715	5,8	1,9	2,1	8,4
3	105	810	7,7	1,7	1,9	8,4
4	103	1315	12,7	1,7	1,8	5,5
5	60	910	15,1	1,3	1,4	8,6
6	71	1105	15,6	1,5	1,6	7,9

Por exemplo, no ensaio 1 obteve-se cerca de 300 mL de hidrolato, o que significa que apenas se utilizou essa mesma quantidade de água para a extração do OE. É de salientar que, poderia ser possível continuar durante mais tempo com o ensaio, mas isto acabou por não ser viável devido a limitações operacionais. De qualquer das formas, neste ponto do ensaio, também já não se registava produção de óleo na fase líquida, pelo que não consideramos importante dar continuidade a este ensaio. O mesmo aconteceu para os restantes ensaios e, por isso, quando chega a esse ponto dá-se o ensaio por terminado.

Este primeiro ensaio também revela um rendimento muito bom, cerca de 2,2 % em base seca, para um caudal muito baixo (1,7 mL/min).

Tabela 4.3-2 - Concentração de cada composto em estudo no OE de eucalipto nos diferentes ensaios referentes à Figura 4.3.1, tendo sido obtida maior concentração de 1,8-cineole no ensaio 3.

Ensaio	% α - Pineno	% Limoneno	% 1,8-cineole	% Acetato de α - terpinilo
1	12,1	7,3	72,2	4,0
2	9,0	5,4	76,2	3,4
3	8,0	4,5	76,4	3,6
4	9,1	6,8	73,9	4,3
5	5,9	5,1	72,8	4,6
6	8,2	5,8	71,7	4,2

Comparativamente à semi quantificação dos compostos em estudo, apercebe-se que o ensaio 1 apresenta boa percentagem de 1,8-cineole, mas não é ideal pela sua elevada concentração de α - pineno. Por conseguinte, embora o rendimento seja ligeiramente mais baixo do que no ensaio 1, o ensaio 3 apresenta a melhor concentração do composto maioritário (76,4%), com os restantes compostos numa concentração mais baixa.

O ensaio 4 ressalta à vista pela sua elevada quantidade obtida de hidrolato (1311,5 g) e uma baixa percentagem de humidade, que se traduz num bom rendimento. À vista disso temos concentrações médias para todos os compostos quantificados, tendo o composto de interesse uma concentração de 73,9%.

Posto isto, tanto o caudal de vapor de água médio, como o tempo de ensaio, devem ser parâmetros a ter em conta para cumprir o objetivo pretendido.

A variação do caudal de vapor de água permitiu averiguar algumas afirmações, como o facto de caudais muito elevados não permitirem o contacto suficiente com as folhas de modo a extrair mais quantidade de OE com grande concentração do composto de interesse. Visto ter variado o caudal, foi necessário variar também o tempo dos ensaios para ser possível extrair todo o OE das folhas, devido aos equipamentos disponíveis no laboratório. Embora o caudal de vapor de água tenha influência no rendimento do ensaio, o tempo de extração podia ser fixo que alterava os resultados obtidos.

4.4 Evolução da composição do OE ao longo do processo de extração

Depois do estudo da perda de humidade nas folhas, com o mesmo lote e garantindo a estabilidade da fração vegetal, fizeram-se ensaios diferentes de modo a estudar outras variáveis. Um dado que não foi encontrado na literatura foi a quantidade dos diferentes compostos do OE de eucalipto ao longo da sua extração. De modo a entender a evolução quantitativa dos compostos ao longo da extração do OE e entender o composto maioritário, fez-se um ensaio de extração durante 100 minutos e um caudal de vapor de água médio de 12,7 mL/min. Os dados obtidos revelaram grande interesse, como se pode observar na Figura 4.4.1.

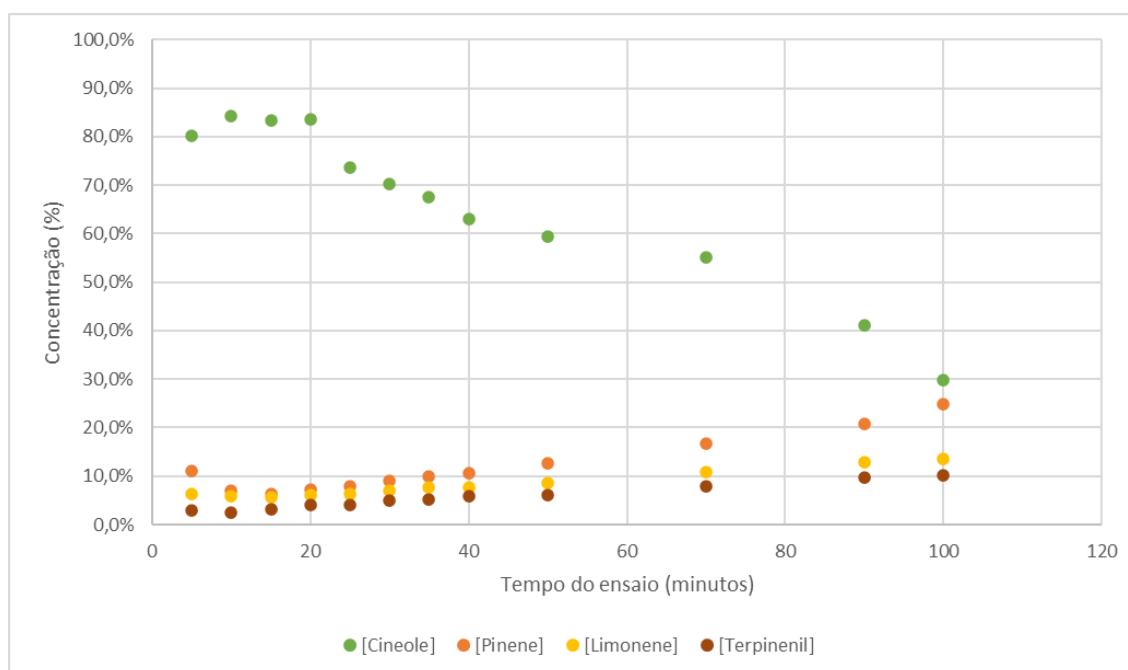


Figura 4.4.1 - Caracterização dos compostos em estudo (α -pineno, limoneno, 1,8-cineole e acetato de α -terpinilo) ao longo de um ensaio de extração de OE de 100 minutos, com auxílio de 3 mantas de aquecimento, 2 delas na sua potência máxima e outra mantendo o *set point* igual ao indicado. O caudal de vapor médio foi de 12,7 mL/min.

Começa-se por observar que nos primeiros minutos de extração existem cerca de 80 % de 1,8-cineole, 10 % de α - pineno e abaixo dos 10 % o limoneno e acetato de α - terpinilo. Vale ressaltar que estes são os 4 compostos quantificados por GC-MS, durante este trabalho,

sendo que os restantes (p - cimeno, pinocarvone, alloaromadendreno, trans-pinocarveol e globulol) apenas são qualificados (Anexo 7). Por volta dos 20 minutos, o 1,8-cineole atinge o seu ponto máximo com cerca de 84 %, onde começa a diminuir a sua quantidade ao longo da extração. Já os outros compostos começam a aumentar a sua concentração. Neste caso o ensaio acabou com 100 minutos, tendo o OE baixa concentração de 1,8-cineole, com 30 %, e elevada concentração dos restantes compostos caracterizados (aproximadamente 27 % de α - pineno, 12 % de limoneno e 10 % de acetato de α - terpinilo). Se se continuasse o ensaio, de acordo com a tendência que cada composto teve ao longo da extração, o esperado seria a continuação do decréscimo do 1,8-cineole e o aumento da concentração dos restantes.

O OE obtido no final do ensaio, caracterizado como um todo, apresenta valores de concentrações equivalentes ao retirado deste ensaio nos 50 minutos, onde os compostos 1,8-cineole, α - pineno, limoneno e acetato de α - terpinilo apresentam percentagens de 60 %, 12 %, 9 % e 6 %, respetivamente. O OE ideal seria aquele ao fim de 20 minutos, embora não seja o ideal devido à pouca quantidade obtida, pois no fim desse tempo apenas havia cerca de 5 mL de OE e no fim do ensaio obteve-se cerca de 15 mL.

O tempo do ensaio está condicionado pela quantidade de água disponível nos balões, portanto, quanto mais água houver disponível, mais tempo há para ocorrer a extração do OE. Neste trabalho, uma das limitações foi precisamente o facto de não existirem os equipamentos ideais de forma a ter sempre água disponível. Noutros laboratórios com equipamentos de maior capacidade, tal como balões ou mantas maiores, ou até mesmo equipamento próprio para extrações de OE, seria possível ter ensaios com maior tempo de extração. Assim, seria possível obter mais quantidade de OE, mas possivelmente com baixa concentração do composto de interesse (1,8-cineole).

Em contexto industrial devemos ter em conta o tempo de ensaio para que haja o maior proveito da folhagem, transpondo os resultados obtidos neste ensaio, contudo deve-se ter em conta a qualidade do OE. Ensaios com 50 minutos não apresentarão boas concentrações de 1,8-cineole e, portanto, será ideal utilizar uma coluna de retificação que funciona como um novo ciclo de extração. Ainda assim, visto que em laboratório o ensaio é mais controlado, em contexto industrial pode haver diferenças nas concentrações em consequência do material vegetal adicionado, dos equipamentos, etc.

Com isto, é necessário refazer estes ensaios em contexto industrial de modo a otimizar parâmetros importantes e, dependendo do objetivo (elevada concentração de 1,8-cineole ou elevada quantidade de OE), prolongar ou não o ensaio.

4.5 pH, CQO e Teores de água no OE e no Hidrolato

No final de cada estudo de extração, eram obtidas duas frações: o óleo de eucalipto e o hidrolato, correspondendo este último à fração aquosa. O hidrolato de eucalipto, ou também muitas vezes referido como hidrossol de eucalipto ou mesmo água floral de eucalipto, pode também constituir um produto de interesse para a indústria da cosmética. Isto porque contém os compostos voláteis também presentes no OE, que por sua vez fornece uma estabilidade extra na formação de bactérias aos produtos devido ao seu valor de pH, geralmente na faixa de 3 a 5. São utilizados em várias preparações cosméticas, desde industrializadas como caseiras, com propriedades hidratantes, tonificantes e refrescantes, podendo ser utilizados diretamente no corpo e rosto, de crianças, jovens e até mesmo idosos. É utilizado não só como aditivo de produtos cosméticos, como também tónico facial, spray corporal, purificador de ar ou como spray perfumante de roupa.

Assim, interessou também ao longo destes ensaios o estudo desta fração, tanto por interesse de valorização da mesma, mas também para melhor caracterização da alteração de cada uma das variáveis em estudo. Inicialmente, tentou-se a sua análise por GC-MS, mas uma vez que todos os compostos orgânicos presentes estão altamente diluídos, mesmo com passos de pré-extração com solventes orgânicos, não se conseguiu chegar a um protocolo representativo. Ainda assim, a mesma foi analisada por GC-MS de forma qualitativa (Anexo 8).

Relativamente a uma caracterização quantitativa, optou-se então por recorrer à determinação da carência química em oxigénio e também ao controlo do pH, uma vez que nos permitem ter uma rápida indicação se o hidrolato tem mais ou menos matéria orgânica dissolvida.

A CQO, carência química de oxigênio, é um parâmetro analisado principalmente para tratamento de águas residuais e representa todos os componentes suscetíveis de consumirem oxigênio na água, como por exemplo sais minerais e compostos orgânicos. Visto o hidrolato ser composto maioritariamente por água, é de grande interesse saber qual o seu valor de CQO, bem como alterações que possam existir dependendo do tipo de fração vegetal do qual foi extraído. Pela tabela 4.5-1, observamos que o valor varia entre 1000 e 1500 mg/L O₂. É de notar que entre as diferentes frações vegetais há ligeiras alterações de valores de CQO, em que ensaios que contenham ramos têm valores mais baixos do que ensaios apenas com folhas, uma vez que esses ensaios englobam concentrações diferentes dos diversos compostos orgânicos (temos como exemplo valores mais elevados que os restantes ensaios de α - pineno e o contrário de 1,8-cineole).

O hidrolato, embora não tenha grande valor comercial, em consequência da sua fácil e elevada obtenção, é outra das formas de valorizar todos os produtos, sendo que pode também ser aproveitado principalmente para a indústria cosmética, tal como foi referido anteriormente.

Tanto os valores de pH como do teor de água devem ser constantes para as amostras de OE e de hidrolato. Os valores de pH do hidrolato em qualquer tipo de secção vegetal é de 3,50. O teor de água é necessário para entender se a humidade não interfere na estabilidade dos produtos, em que o hidrolato é composto maioritariamente por água, enquanto o OE contém uma percentagem muito baixa de água, possibilitando a estabilidade do mesmo. Por conseguinte, a estabilidade do OE perdura nas suas propriedades, o que aumenta a sua validade comercial. Pelos dados obtidos, os teores de água nas diferentes frações vegetais, tanto no OE como no hidrolato, quase que não diferem, o que indica que este parâmetro não se distingue consoante a fração vegetal.

Todos estes estudos são complementares de modo a obter mais informação relevante sobre o OE, estando interligados entre si, pelos compostos orgânicos que só afetam certos parâmetros.

Tabela 4.5-1 - Valores obtidos de CQO do hidrolato em mg/L O₂, do teor de água de OE e do teor de água de hidrolato, em percentagem, para os diferentes tipos de frações vegetais em estudo (folhas inteiras após colheita, folhas inteiras após 23 dias de colheita, folhas e ramos triturados e apenas ramos triturados).

Fração Vegetal	CQO do Hidrolato (mg/L O₂)	Teor de água do OE (%)	Teor de água do hidrolato (%)
Folhas inteiras após colheita	1214	0,54	99,92
Folhas inteiras fim dos ensaios	1448	0,52	99,92
Folhas + ramos triturados	1156	0,51	99,61
Ramos triturados	1034	0,52	99,54

CONCLUSÃO

O OE em estudo, proveniente das árvores de eucalipto, é ainda bastante utilizado para diversas aplicações, sendo que a sua extração integrada num processo de pirólise é um fator completamente inovador. Esta escolha é uma forma de valorizar as folhas de eucalipto, aquando do corte das árvores, e previamente à sua utilização como fonte energética.

De forma a ser um processo o mais sustentável possível, a extração do OE por destilação por arrastamento de vapor é a técnica mais adequada, devido à sua simplicidade e facilidade de aplicação, tendo sido a escolhida para os diferentes casos de estudo realizados. Para além disto, o facto de não existirem estudos relativamente ao OE de eucalipto com foco no composto de 1,8-cineole, torna também este trabalho bastante apelativo e contribuiu para o seu objetivo principal.

Todo o trabalho laboratorial envolvido possibilitou apurar diversas conclusões relativas ao OE e, conseqüentemente ao hidrolato, mas também ainda são necessários mais ensaios e testes para estudar outras variáveis, como é o caso do poder calorífico das folhas, isto é, a quantidade de calor libertado aquando combustão das folhas depois de extraído o seu OE de forma a ser possível tirar o maior proveito da biomassa. Como trabalho futuro também se irá incluir ensaios de forma a compreender a diferença de concentrações dos diferentes compostos ao longo do ano, de modo a perceber se a temperatura ambiente e humidade do solo influenciará na performance do OE para tornar viável a produção durante todo o ano a escala industrial. Outra questão é a limitação do tempo de ensaios devido aos equipamentos existentes e, portanto, deve-se, futuramente, testar em equipamentos com capacidades de água mais elevadas de modo a prolongar os ensaios.

Pode-se então retirar várias conclusões. Primeiramente, as folhas são a fração vegetal com mais quantidade de 1,8-cineole e, por conseguinte, de OE. Os ensaios posteriores a esta verificação utilizaram apenas folhas inteiras devido à sua prática preparação. Após escolhida a fração vegetal a ser utilizada nos restantes ensaios, alcançaram-se novas conclusões.

O estudo da humidade do material vegetal ao longo dos dias após colheita ganhou interesse ao demonstrar que até ao quinto dia, os ensaios não foram totalmente representativos, dado as folhas estarem muito verdes e isso leva a uma dificuldade de extração do óleo das paredes celulares. As folhas ao perderem água também perdem algum do seu OE, refletindo-se no rendimento em base seca a partir do quinto dia, por conta da estabilidade da humidade.

Com o estudo da variação do caudal conclui-se que, caudais muito elevados não permitem a extração de OE com grandes concentrações de 1,8-cineole, já que isso não permite um tempo de contacto suficiente entre o vapor de água e as folhas. Por sua vez, caudais mais baixos levam a um rendimento de ensaio mais elevado, embora as concentrações dos compostos minoritários sejam mais elevadas do que o esperado.

Durante uma extração que se retirou várias frações de OE para ser analisado, chegou-se à conclusão que os diversos compostos minoritários aumentam no detrimento do composto maioritário, em que o pico de 1,8-cineole é obtido aos 20 minutos de extração. Outro estudo posterior que se irá realizar é a fixação do caudal ideal (entre 5 e 8 mL/min) e observar se o pico do composto maioritário se mantém aos 20 minutos, de forma a otimizar a extração.

Por fim, a fração vegetal escolhida não interfere com os parâmetros de pH do hidrolato e teor de água do OE. Já os valores de CQO dispersam dependendo da fração vegetal em estudo, demonstrando mais matéria orgânica nas folhas inteiras com a sua humidade de água estabilizada.

De um modo geral, os possíveis erros que se iam encontrando devia-se à semi quantificação por GC-MS (é referida a semi quantificação por não ser realizado com padrões internos marcados isotopicamente, mas sim com um composto que não co eluísse com os restantes compostos em estudo, que no caso foi utilizado o butanol), já que é um método muito sensível,

todavia os valores finais apresentados mostram-nos o melhor caminho a testar industrialmente. É dito

BIBLIOGRAFIA

- Abraham, M. H., Poole, C. F., & Poole, S. K. (1999). Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842(1–2), 79–114. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00930-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00930-3)
- Adnan, M., & Mohd Adnan, C. (2019). Bioactive potential of essential oil extracted from the leaves of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae). ~ 213 ~ *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 8(1), 213–216.
- Alfian, Z., Marpaung, H., Taufik, M., Lenny, S., Andriyani, & Samosir, S. J. (2019). GC-MS Analysis of Chemical Contents and Physical Properties of Essential Oil of *Eucalyptus grandis* from PT. Toba Pulp Lestari. *Asian Journal of Chemistry*, 31(10), 2319–2322. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21620>
- Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9–10), 547–557. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3)
- Bio Green Woods VII / Goparity*. (n.d.). Retrieved June 15, 2023, from <https://goparity.com/pt-pt/project/bio-green-woods-vii-274>
- Boutekedjiret, C., Bentahar, F., Belabbes, R., & Bessiere, J. M. (2003). Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 18(6), 481–484. <https://doi.org/10.1002/ffj.1226>
- Can Başer, K. H., & Buchbauer, G. (2015). Handbook of essential oils: Science, technology, and applications, second edition. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications, Second Edition*, 1–1095. <https://doi.org/10.1201/b19393>
- Carmona, E., & Picó, Y. (2018). The Use of Chromatographic Methods Coupled to Mass Spectrometry for the Study of Emerging Pollutants in the Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 48(4), 305–316. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1430555>
- Cassel, E., Vargas, R. M. F., Martinez, N., Lorenzo, D., & Dellacassa, E. (2009). Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*, 29(1), 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.04.017>

- Chen, M., Yan, X., Cheng, M., Zhao, P., Wang, Y., Zhang, R., Wang, X., Wang, J., & Chen, M. (2022). Preparation, characterization and application of poly(lactic acid)/corn starch/eucalyptus leaf essential oil microencapsulated active bilayer degradable film. *International Journal of Biological Macromolecules*, *195*, 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.023>
- Coskun, O. (2016). Separation Techniques: Chromatography. *Northern clinics of Istanbul*, *3*(2), 156-160. doi: 10.14744/nci.2016.32757
- della Porta, G., Porcedda, S., Marongiu, B., & Reverchon, E. (1998). Isolation of eucalyptus oil by supercritical fluid extraction. *Flavour and Fragrance Journal*, *14*, 214–218.
- Dhakad, A. K., Pandey, V. v., Beg, S., Rawat, J. M., & Singh, A. (2018). Biological, medicinal and toxicological significance of Eucalyptus leaf essential oil: a review. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 98, Issue 3, pp. 833–848). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8600>
- Doutora Paula Pinto José Miguel Loureiro, O. (2013). *Mestrado Integrado em Engenharia Química Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação realizado em: LSRE-FEUP.*
- El-Sayed AM 2023. The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals. <https://www.pherobase.com>
- Fabrowski, F. J., Muñiz, G. I. B., Nakashima, T., Nisgoski, S., & Klock, U. (2002). Investigation of Essential Oil Presence in Eucalyptus smithii R.T. Baker Through Wood and Bark Anatomy. *Ciência Florestal*, *13*(1), 95–106. <http://www.fineprint.com>
- Forrester, D. I., Bauhus, J., & Khanna, P. K. (2004). Growth dynamics in a mixed-species plantation of Eucalyptus globulus and Acacia mearnsii. *Forest Ecology and Management*, *193*(1–2), 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.01.024>
- García, C., Montero, G., Coronado, M. A., Valdez, B., Stoytcheva, M., Rosas, N., Torres, R., & Sagaste, C. A. (2017). Valorization of Eucalyptus Leaves by Essential Oil Extraction as an Added Value Product in Mexico. *Waste and Biomass Valorization*, *8*(4), 1187–1197. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9695-x>
- González-Guiñez, R., Silva-Aguayo, G., Urbina-Parra, A., & Gerding-González, M. (2016). ACEITE ESENCIAL DE Eucalyptus globulus Labill Y Eucalyptus nitens H. Deane & Maiden (MYRTACEAE)

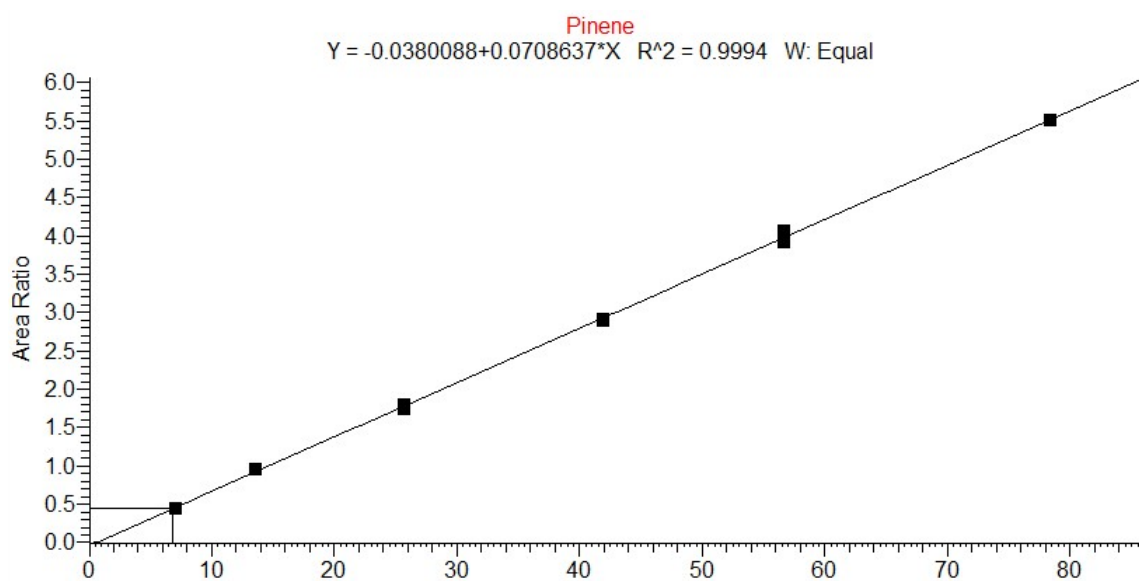
- PARA EL CONTROL DE *Sitophilus zeamais* Motschulsky. *Chilean Journal of Agricultural & Animal Sciences, ahead*, 0–0. <https://doi.org/10.4067/s0719-38902016005000005>
- Hayat, U., Idrees Jilani, M., Rehman, R., & Nadeem, F. (2015). A Review on *Eucalyptus globulus*: A New Perspective in Therapeutics. In *IJCBS* (Vol. 8). www.iscientific.org/Journal.html
- Herzi, N., Bouajila, J., Camy, S., Cazaux, S., Romdhane, M., & Condoret, J. S. (2013). Comparison between Supercritical CO₂ Extraction and Hydrodistillation for Two Species of *Eucalyptus*: Yield, Chemical Composition, and Antioxidant Activity. *Journal of Food Science*, *78*(5), C667–C672. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12113>
- Hibbert, D. B. (2012). Experimental design in chromatography: a tutorial review. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, *910*, 2–13. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2012.01.020>
- Hübschmann, H. J. (2008). Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications. *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*, 1–719. <https://doi.org/10.1002/9783527625215>
- Huebschmann, H.-J. (2015). *Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications, 3rd Edition*. 880. <https://www.wiley.com/en-us/Handbook+of+GC+MS%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+3rd+Edition-p-9783527334742>
- Jones, H., Madeira, M., Herraéz, L., Dighton, J., Fabia Æo, A., Gonza Ælez-Rio, F., Fernandez Marcos, M., Gomez, C., Tome Â, M., Feith, H., Magalha Æes, M., & Howson, G. (n.d.). *The effect of organic-matter management on the productivity of Eucalyptus globulus stands in Spain and Portugal: tree growth and harvest residue decomposition in relation to site and treatment*.
- Kant, R., & Kumar, A. (2022). Review on essential oil extraction from aromatic and medicinal plants: Techniques, performance and economic analysis. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *30*, 100829. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2022.100829>
- Katekar, V. P., Rao, A. B., & Sardeshpande, V. R. (2022). Review of the rose essential oil extraction by hydrodistillation: An investigation for the optimum operating condition for maximum yield. In *Sustainable Chemistry and Pharmacy* (Vol. 29). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100783>
- Kubeczka, K.-H. (2020). History and Sources of Essential Oil Research. *Handbook of Essential Oils*, 3–39. <https://doi.org/10.1201/9781351246460-2>

- Lainez-Cerón, E., Jiménez-Munguía, M. T., López-Malo, A., & Ramírez-Corona, N. (2021). Effect of process variables on heating profiles and extraction mechanisms during hydrodistillation of eucalyptus essential oil. *Heliyon*, 7(10). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08234>
- Li, C., Ladisch, C. M., Yang, Y., Hendrickson, R., Keim, C., Mosier, N., & Ladisch, M. R. (2002). Optimal Packing Characteristics of Rolled, Continuous Stationary-Phase Columns. *Biotechnology Progress*, 18(2), 309–316. <https://doi.org/10.1021/BP010196M>
- Majchrzak, T., Wojnowski, W., Lubinska-Szczygel, M., Rózanska, A., Namiesnik, J., Dymerski, T. (2018). PTR-MS and GC-MS as complementary techniques for analysis of volatiles: A tutorial review. *Analytica chimica acta*, 1-13.
- Manuel, A., & Fabião, D. (2014). *Portuguese-Swedish research project on the ecology of blue gum (Eucalyptus globulus) View project Potential of native woody species for energy production from biomass View project*. <https://www.researchgate.net/publication/255901764>
- Mametov, R., Ratiu, I., Monedeiro, F., Ligor, T., Buszewski, B. (2019). Evolution and evaluation of GC columns. *Critical reviews in analytical chemistry*, 51(2), 150-173. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1699013>
- McPherson, R. A., Pincus, M. R., & Henry, J. B. (n.d.). *Henry's clinical diagnosis and management by laboratory methods*.
- Moore, J. E., Mascarenhas, A., Bain, J., & Straus, S. E. (2017). Developing a comprehensive definition of sustainability. *Implementation Science*, 12(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/S13012-017-0637-1/TABLES/3>
- Nasr, A., Saleem Khan, T., & Zhu, G. P. (2019). Phenolic compounds and antioxidants from *Eucalyptus camaldulensis* as affected by some extraction conditions, a preparative optimization for GC-MS analysis. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 49(5), 464–476. <https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1575860>
- Pateiro, M., Barba, F. J., Domínguez, R., Sant'Ana, A. S., Mousavi Khaneghah, A., Gavahian, M., Gómez, B., & Lorenzo, J. M. (2018). Essential oils as natural additives to prevent oxidation reactions in meat and meat products: A review. *Food Research International*, 113, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.07.014>

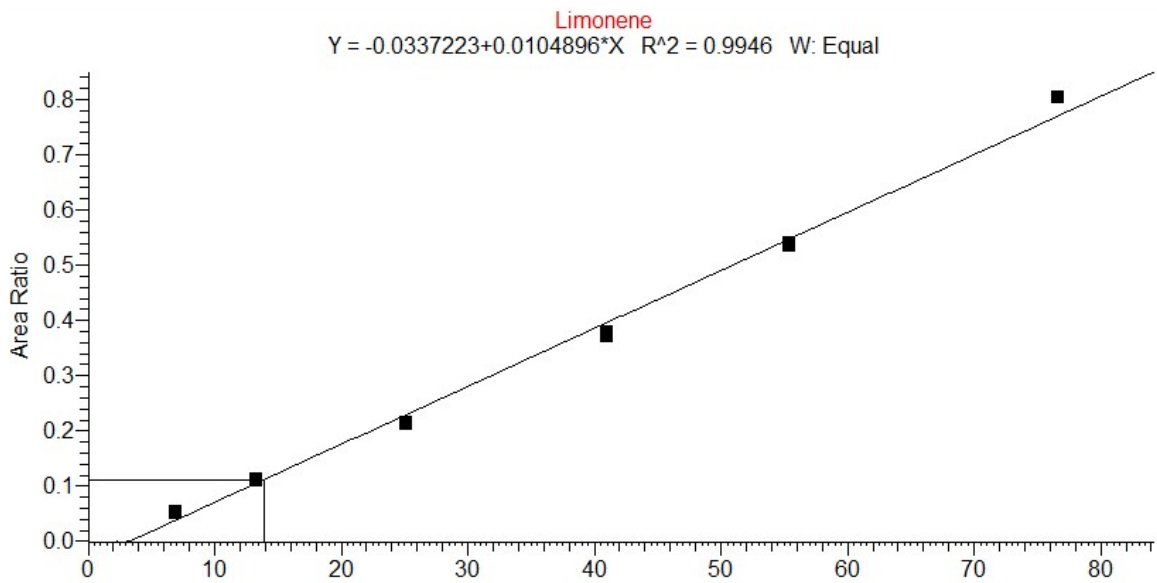
- Pombal, S., Rodilla, J. M. L., Gomes, A., Silvia, L., & Rocha, P. (2014). Evaluation of the antibacterial activity of the essential oil and antioxidant activity of aqueous extracts of the *Eucalyptus globulus* Labill. leaves Total Fat Analysis workflow using Microwave Assisted Extraction View project Use of electrochemical processes to treat effluents with high organic load View project. In *Article in Global Advanced Research Journal of Agricultural Science*. <http://garj.org/garjas/index.htm>
- Potschin-Young, M., Haines-Young, R., Görg, C., Heink, U., Jax, K., & Schleyer, C. (2018). Understanding the role of conceptual frameworks: Reading the ecosystem service cascade. *Ecosystem Services*, 29, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2017.05.015>
- Rahimi-Nasrabadi, M., Bagher Gholivand, M., Vatanara, A., Pourmohamadian, S., Rouholamini Najafabadi, A., & Batooli, H. (2012). Comparison of Essential Oil Composition of *Eucalyptus* Oleosa Obtained by Supercritical Carbon Dioxide and Hydrodistillation. *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*, 18(4), 318–330. <https://doi.org/10.1080/10496475.2012.712938>
- Rahman, M. M., Abd El-Aty, A. M., Choi, J., Shin, S., Shim, J. (2015). Basic Overview on Gas Chromatography Columns. *Analytical separation science*, c3. <https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep024>
- Ríos, J. L. (2016). Essential Oils: What They Are and How the Terms Are Used and Defined. *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, 3–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00001-8>
- Rodrigues, V. H., de Melo, M. M. R., Tenberg, V., Carreira, R., Portugal, I., & Silva, C. M. (2021). Similarity analysis of essential oils and oleoresins of *Eucalyptus globulus* leaves produced by distinct methods, solvents and operating conditions. *Industrial Crops and Products*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113339>
- Rotzsche, Harald. (1991). *Stationary phases in gas chromatography*. 409.
- Ruggerio, C. A. (2021). Sustainability and sustainable development: A review of principles and definitions. *Science of The Total Environment*, 786, 147481. <https://doi.org/10.1016/J.SCI-TOTENV.2021.147481>
- Scott, R. P. W. (Raymond P. W., & Perry, J. A. (1998). *Introduction to analytical gas chromatography*. 397.

- Silvestre, A. J. D., Cavaleiro, J. A. S., Delmondb, B., Filliatreb, C., & Bourgeois, G. (1997). Analysis of the variation of the essential oil composition of *Eucalyptus globulus* Labill. from Portugal using multivariate statistical analysis. In *AN INTERNATIONAL JOURNAL Industrial Crops and Products* (Vol. 6).
- Surbhi, Kumar, A., Singh, S., Kumari, P., & Rasane, P. (2021). Eucalyptus: phytochemical composition, extraction methods and food and medicinal applications. In *Advances in Traditional Medicine*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s13596-021-00582-7>
- Tongnuanchan, P., & Benjakul, S. (2014). Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation. *Journal of Food Science*, 79(7). <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12492>
- Welham, K. J. (2005). Mass Spectrometry: Stable Isotope Ratio. *Encyclopedia of Analytical Science: Second edition*. 438-445.
- Wu, S., Lyu, G., & Lou, R. (2012). Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis. In *Applications of Gas Chromatography*. InTech. <https://doi.org/10.5772/32446>
- Yousefi, M., Rahimi-Nasrabadi, M., Pourmortazavi, S. M., Wysokowski, M., Jesionowski, T., Ehrlich, H., & Mirsadeghi, S. (2019). Supercritical fluid extraction of essential oils. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 118, pp. 182–193). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.038>
- Zhao, S., & Zhang, D. (2014). *Supercritical CO₂ extraction of Eucalyptus leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.018>

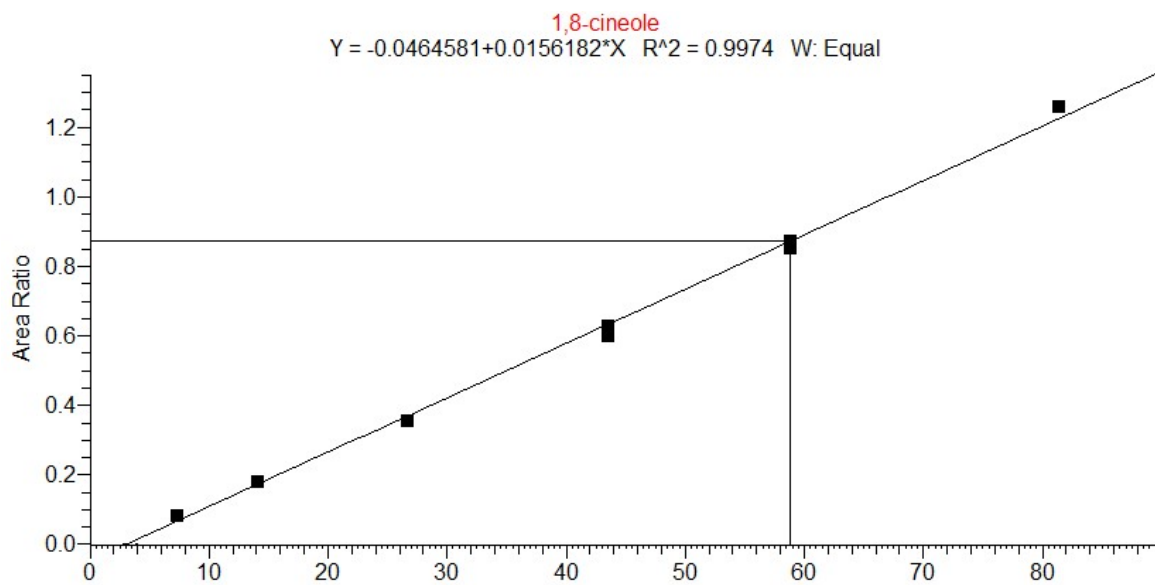
A.1 Curvas de Calibração



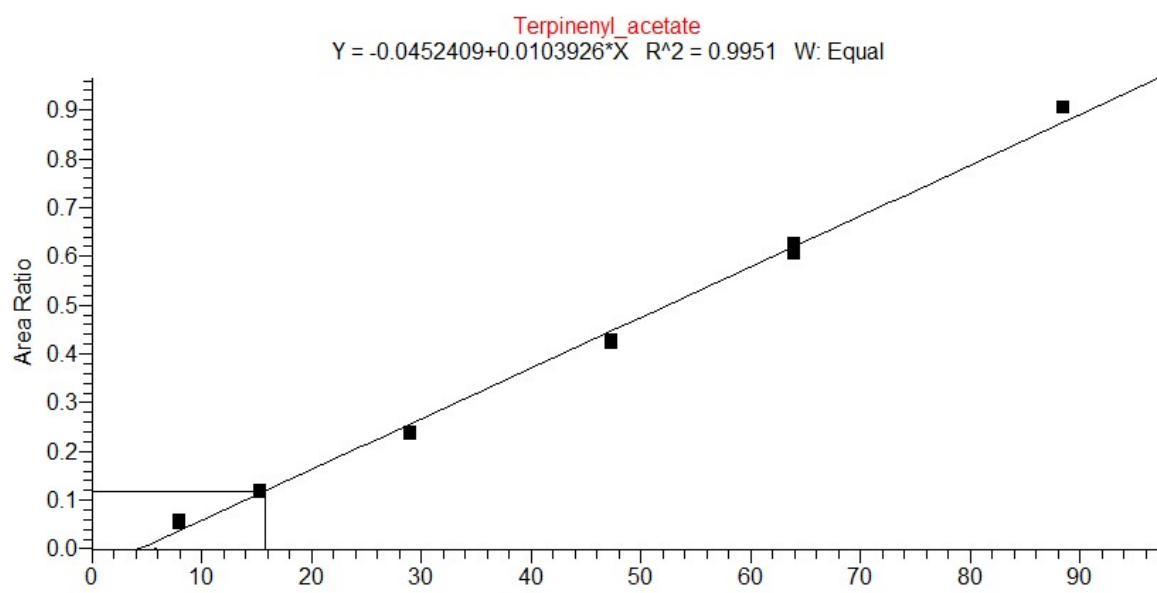
Anexo 1 - Curva de calibração do α - pineno utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9994.



Anexo 2 - Curva de calibração do dl-Limoneno utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9946.



Anexo 3 - Curva de calibração do 1,8-cineole utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9974.



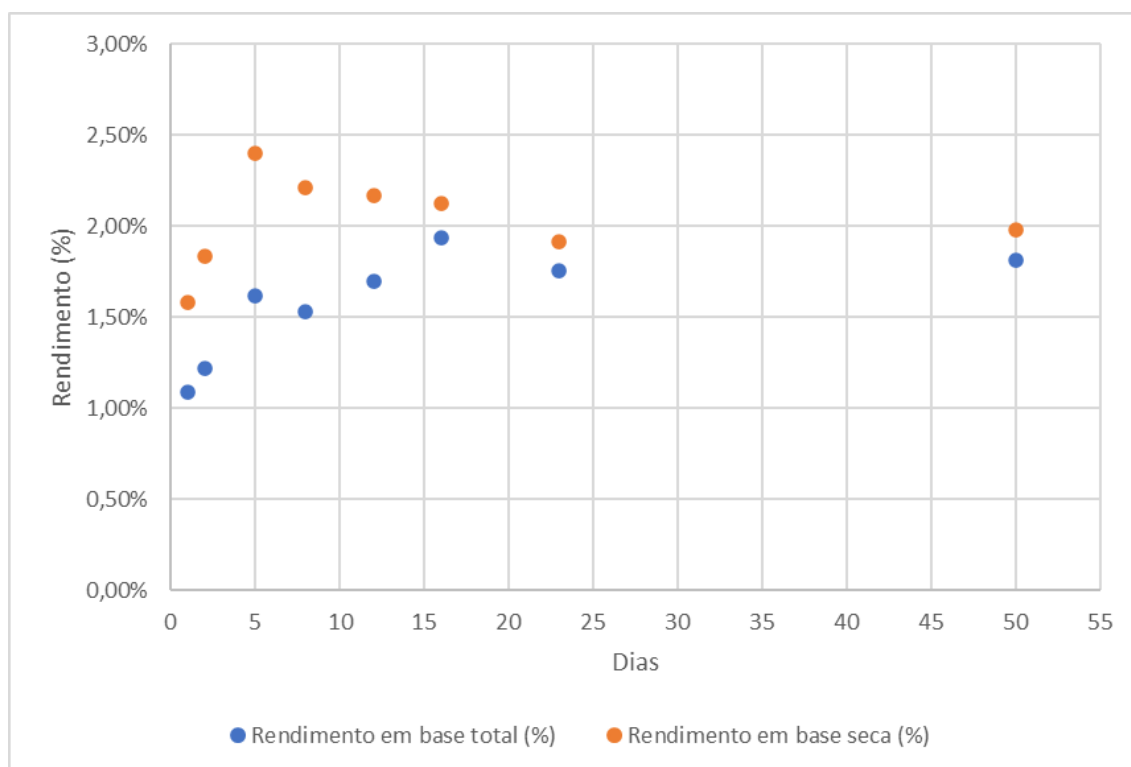
Anexo 4 - Curva de calibração do acetato de α - terpinilo utilizada como padrão externo na caracterização do OE, com 6 pontos e um R^2 de 0,9951.

A.2 Índice de Kovats

Anexo 5 - Tabela com valores dos índices de Kovats, tanto calculado como teóricos, retirados da base de dados Pherobase (www.pherobase.com), para todos os compostos representados e respetivos tempos de retenção.

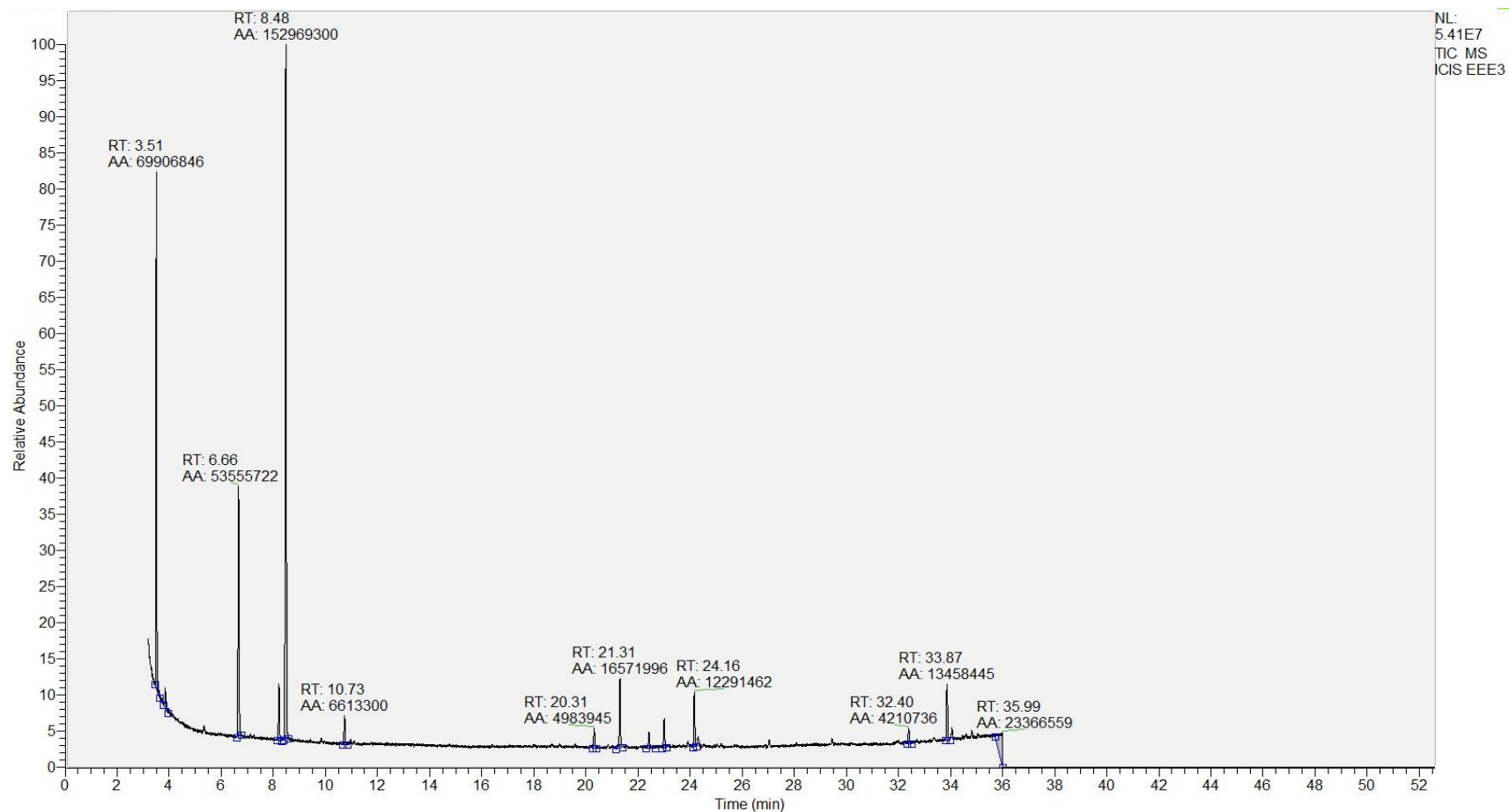
Tempo de retenção	Nome do composto	Nº de carbonos	Índice de Kovats calculado	Índice de Kovats teórico
3,51	α - Pineno	10	1042,7	1034
8,22	dl-Limoneno	10	1094,8	1234
8,48	1,8-Cineole	10	1010,4	1214
10,73	p - Cimeno	10	1019,0	1026
20,32	Pinocarvone	10	1090,6	1575
21,31	Alloaromadendreno	15	1536,8	1461
23,01	Trans-pinocarveol	10	1059,4	1141
24,17	Acetato de α - terpinil	12	1210,7	1700
33,87	Globulol	15	1459,9	2061

A.3 Influência do tempo de armazenamento do material vegetal

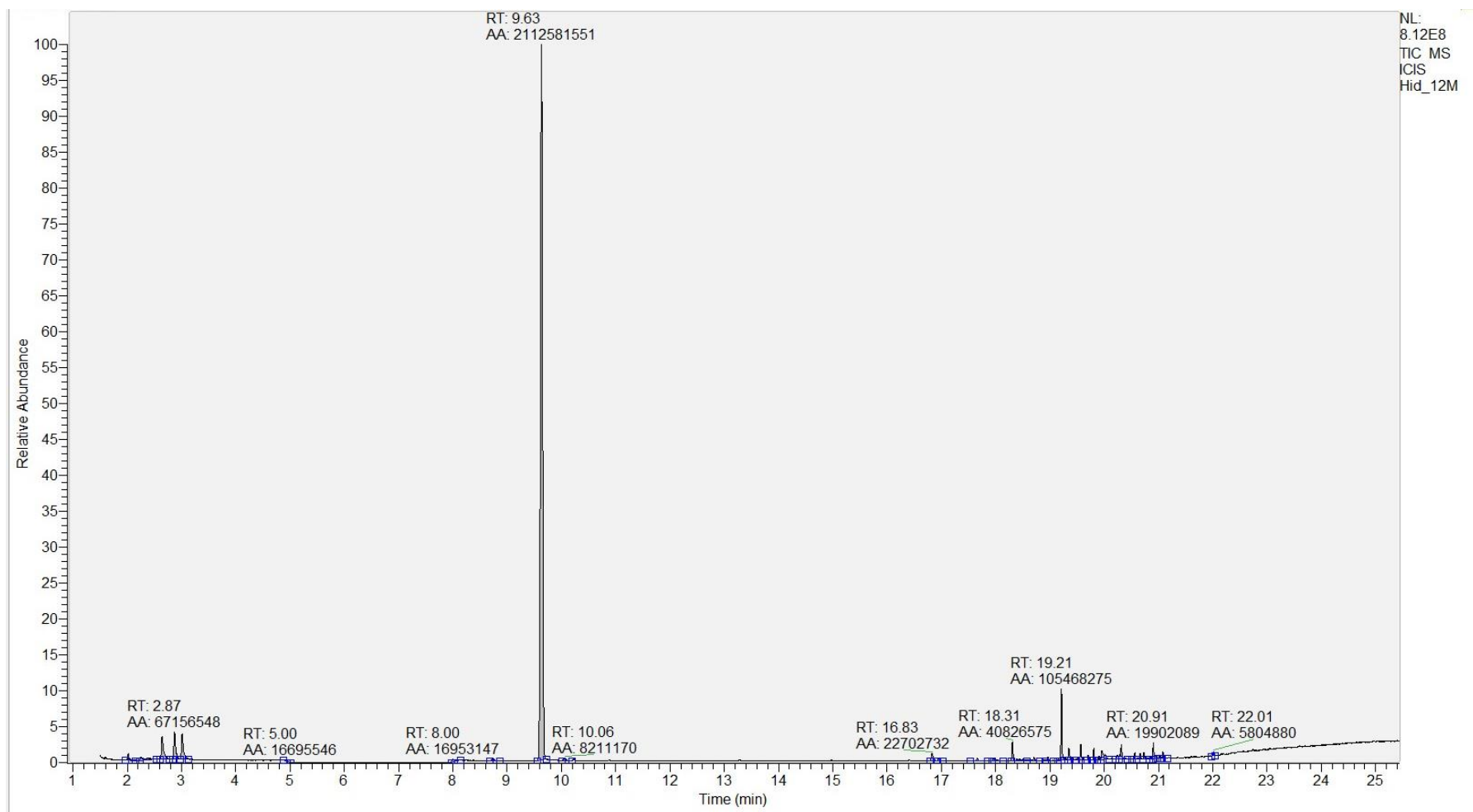


Anexo 6 - Rendimento em base seca e rendimento em base total de OE ao longo dos vários ensaios de extração realizados ao longo do armazenamento da matéria vegetal. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições. O tempo de armazenamento está representado em dias na Figura, correspondendo aos dias de intervalo a partir do corte do material vegetal (5 dias após o corte, 10 dias após o corte, etc), de modo a haver uma estabilização no peso das folhas com a perda de água. Ensaios realizados apenas com folhas inteiras (em média cerca de 950 g de folhas contidas no vaso) durante 90 minutos, recorrendo a 2 mantas de aquecimento na sua potência máxima, obtendo um caudal de vapor médio de 9 mL/min. Esta Figura apresenta dados sobre o 50º dia após colheita.

A.4 Cromatogramas



Anexo 7 - Cromatograma da análise do OE por GC-MS, apresentando vários picos correspondendo aos compostos de acordo com o seu tempo de retenção. α - Pineno (RT: 3,51); dl-Limoneno (RT: 8,21); 1,8-Cineole (RT: 8,48); p - Cimeno (RT: 10,73); Pinocarvone (RT: 20,31); (+)- Aromadendreno (RT: 21,31); Alloaromadendrene (RT: 22,42); Trans-pinocarveol (RT: 23,01); Acetato de α - terpinilo (RT: 24,16); Veridiflorol (RT: 32,40); Globulol (RT: 33,87).



Anexo 8 - Cromatograma da análise do hidrolato por GC-MS, apresentando vários picos correspondendo aos compostos de acordo com o seu tempo de retenção. Metanol (RT: 2,64); 3-Metil propanal (RT: 2,87); 2-Propanol (RT: 3,01); 1,8-Cineole (RT: 9,63); p - Cimeno (RT: 10,06); Ácido acético (RT: 16,83); Furfural (RT: 17,29); Pinocarvone (RT: 18,31); 4-Terpineol (RT: 18,70); Verbenol (RT: 18,97); Trans-pinocarveol (RT: 19,21); Ácido isovalérico (RT: 19,35); Dióxido de limoneno (RT: 19,81); Ácido pentanóico (RT: 20,91); cis-carveol (RT: 22,01).



2023

CAROLINA MENDES FREITAS

Integração da Extração de Óleo Essencial de Eucalipto numa Unidade de Pirólise Lenta