UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE CIENCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

LEONARDO DUARTE DA COSTA

Revisão bibliográfica sobre comparação de metodologias convencionais de extração de óleos essenciais

Diadema, São Paulo

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE CIENCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

LEONARDO DUARTE DA COSTA

Revisão bibliográfica sobre comparação de metodologias convencionais de extração de óleos essenciais

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos Dirigidos em Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – *campus* Diadema.

Orientador: Mauro Aquiles La Scalea

Diadema, São Paulo

2022

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Costa, Leonardo Duarte da
Revisão bibliográfica sobre comparação de metodologias convencionais de extração de óleos essenciais / Leonardo Duarte da Costa. - Diadema, 2022.
61 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, 2022.

Orientador: Mauro Aquiles La Scalea

1. Extração. 2. Óleos essenciais. 3. Produtos naturais. 4. Química Verde. 5. Métodos de Extração. I. Titulo

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus colegas de curso, que assim como eu encerram uma difícil etapa da vida acadêmica. Dedico este trabalho a todo o curso de Química Industrial da Universidade Federal de São Paulo, corpo docente e discente, a quem fico lisonjeado por dele ter feito parte. A minha familia, minha razão de viver.

RESUMO

Óleos essenciais de origem vegetal têm sido cada vez mais utilizados, não só como matéria-prima em diversos tipos de produtos de higiene e limpeza, mas também como alternativa no tratamento de problemas da saúde pela população em geral. Por terem baixo rendimento na extração, a escolha do método a ser utilizado é de extrema importância na indústria, uma vez que, falhas nesta etapa do processo podem influenciar na qualidade e também na quantidade de óleo essencial extraído. Atualmente, empresas de saúde e beleza tem sido alvo de críticas por não possuírem práticas de negócios ambientalmente amigáveis. No entanto, com o avanço do movimento de sustentabilidade, esse setor se tornou cada vez mais consciente da necessidade urgente de mudança. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é reunir os métodos de extração de óleos essenciais, traçando uma comparação entre métodos convencionais e sustentáveis, além da viabilidade das técnicas encontradas. Os métodos de extração abordados foram a hidrodestilação, a extração por solventes orgânicos, a prensagem a frio, a extração por micro-ondas, a extração por ultrassom e por fim, a extração por solventes verdes. Através de uma revisão bibliográfica utilizando artigos científicos e livros sobre o tema, foram traçadas as principais vantagens e desvantagens de cada método. Os principais critérios avaliados foram: a pureza e diversidade dos extratos obtidos, gastos econômicos envolvidos, alinhamento com os princípios da Química Verde e o interesse das indústrias nas metodologias escolhidas.

Palavras-chave: *extração, óleos essenciais, produtos naturais, Química Verde, métodos de extração.*

ABSTRACT

Essential oils of vegetal sources have been increasingly used, not only as a raw material in different types of hygiene and cleaning products but also as an alternative in the treatment of health problems by the population. As they have low extraction yields, the choice of the method to be used is crucial in the industry, since failures in this stage of the process can influence the quality and quantity of essential oil extracted. Currently, health and beauty companies have been the target of criticism for not having environmentally friendly business practices. However, with the advancement of the sustainability movement, this area has become increasingly aware of the urgent need for change. Therefore, the goal of this work is to investigate the methods for essential oil extraction, drawing a comparison between conventional and sustainable methodologies and the feasibility of the techniques found. The extraction methods covered were hydrodistillation, extraction by organic solvents, cold pressing, microwave extraction, ultrasound extraction, and finally, extraction by green solvents. Through a literature review using scientific articles and books on the topic, the main advantages and disadvantages of each method were outlined. The main criteria evaluated were: the purity and diversity of the extracts obtained, economic expenses involved, alignment with the principles of Green Chemistry, and the interest of the industries in the chosen methodologies.

.

Keywords: *extraction, essential oils, natural products, Green Chemistry, extraction methods.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução das publicações contendo as palavras-chaves métodos de extração e óleos essenciais no período de 2015-2020. O eixo x se refere ao número de publicações e o eixo y se refere ao ano de publicação (Web of Science, 2020). 12
Figura 2. Países que mais produziram publicações contendo as palavras-chaves métodos de extração e óleos essenciais no período de 2015-2020. O eixo x se refere ao número de publicações e o eixo y se refere aos países que mais publicaram nos últimos cinco anos (Web of Science, 2020). 13
Figura 3. Distribuição das etapas para a elaboração da discussão. 17
Figura 4. Impacto do isomerismo óptico na percepção de diferentes compostos de aroma (*compostos marcados com asterisco são monoterpenoides). Adaptado de: Baser e Demirci, 2007.[15] 20
Figura 5. Gráfico representativo da participação de óleos essenciais nos principais setores do mercado global. Retirado de Grand View Research, 2019.[21] 26
Figura 6. Valor das importações de óleos essenciais e resinoides em todo o mundo em 2019, por país (em bilhões de dólares). Adaptado de UN Comtrade, 2020.[22] 27
Figura 7. Participação de mercado dos óleos essenciais em todo o mundo em 2016, por tipo. Adaptado de Market Research Future, 2016.[23] 27
Figura 8. Sistema de hidrodestilação. Retirado de Burger et al., 2019.[27] 31
Figura 9. Aparelho de Clevenger. Retirado de NEPLAME, 2011.[31] 32
Figura 10. Estrutura química do citronelol e do geraniol. Compostos de impacto do óleo essencial de rosas. 33
Figura 11. Estruturas dos alcoóis citronelol e geraniol, e os produtos de oxidação citronelal e geranial. 33
Figura 12. Estruturas químicas da bergamotina e do psolareno. 34
Figura 13. Biossíntese de camazuleno (**3**) a partir de matricina (**1**), em que o intermediário é um ácido carboxílico (**2**). Adaptado de Safayhi, 1994.[33] 35
Figura 14. Reação de ciclização (**1**) seguida de reação de hidrólise (**2**) sofrida pelo nerol em condições de longa exposição à hidrodestilação. Adaptado de King e Dickinson, 2000.[34] .35
Figura 15. Sistema de destilação a vapor direta para óleos essenciais. Retirado de Burger et al., 2019.[27] 36
Figura 16. Estruturas químicas dos principais componentes do óleo essencial de hortelã-pimenta. 37

Figura 17. Expressão do fruto cítrico inteiro a fim de obter o óleo essencial. Retirado de Burger et al., 2019.[27] 38
Figura 18. Principais compostos químicos presentes nos óleos essenciais de frutas cítricas. 40
Figura 19. Aparelhagem de Sohxlet. Retirado de NEPLAME, 2011.[31] 43
Figura 20. Parâmetros que influenciam a extração. Adaptado de Burger et al., 2019.[27] 44
Figura 21. Principais compostos presentes no óleo essencial de jasmim. 44
Figura 22. Principais compostos presentes no óleo essencial de neroli. 46
Figura 23. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa CG do óleo essencial de Gerânio. Retirado de Gomes et al., 2006.[46].....50
Figura 24. Estrutura química de alguns terpenos presentes em óleos essenciais. 51
Figura 25. Efeito direto de intensificação no processo de extração sólido-líquido. Adaptado de Burger et al., 2019.[27] 53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais constituintes de alguns óleos essenciais. Adaptado de Felipe e Bicas, 2017.[13] 18

Quadro 2. Exemplos de compostos característicos de alguns alimentos. Retirado de Felipe e Bicas, 2017.[13] 19

Quadro 3. Os principais óleos essenciais no mercado mundial. Adaptado de Bizzo et al., 2009.[1] 24

Quadro 4. Principais frutas cítricas com seus respectivos compostos de interesse e percentual de concentração destas substâncias dos óleos essenciais selecionados. 40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **11**

2. OBJETIVOS **15**

2.1 Objetivo principal **15**

2.2 Objetivos Específicos **15**

3. METODOLOGIA **16**

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**

4.1 Óleos essenciais **18**

4.1.1 Histórico e importância econômica 21

4.2 Métodos de Extração **28**

4.2.1 Métodos Convencionais 29

4.2.2 Controle de Qualidade 47

4.2.3 Perspectivas e inovações 52

5. CONCLUSÃO PARCIAL **55**

REFERÊNCIAS **57**

1. INTRODUÇÃO

Uma série de fatores confere o ritmo acelerado à evolução da indústria de fragrâncias e aromas ao redor do mundo. Inicialmente pode-se observar o reflexo direto do aumento de consumo da sociedade na demanda por produtos cosméticos, higiene pessoal e limpeza, cuja fragrância é uma matéria-prima essencial. Aromas e fragrâncias fazem grande parte do cotidiano do homem. Além de serem encontradas em produtos de higiene e cosméticos como perfumes, colônias e cremes, as essências naturais também podem ser utilizadas em produtos alimentícios, atribuindo aos mesmos um odor agradável e um sabor particular. Em sua grande maioria, os óleos essenciais, que são extraídos de folhas, frutos, sementes ou raízes de plantas, fazem parte de um mercado vasto e promissor.[1]

Os óleos essenciais (OEs) são conhecidos desde a antiguidade e aparecem em textos históricos da medicina oriental em que foram documentadas a importância dos óleos aromáticos para a saúde e para a espiritualidade.[2] Desde então, a utilização destes óleos tem se difundido não só na cultura oriental, mas como também nas culturas ocidentais e fazem parte tanto de processos ritualísticos como no uso em diversos tipos de formulações industriais.

Óleos essenciais são um conjunto de compostos químicos voláteis, de baixo peso molecular e que, normalmente, são imiscíveis em água à temperatura ambiente, podendo ser extraídos a partir de uma grande diversidade de plantas. Um óleo essencial é um produto obtido por um processo físico-químico específico. A principal característica de um óleo essencial é seu aroma rico e distinto que é largamente explorado em indústrias de perfume e de aditivos naturais para aromatizar alimentos. Além disso, alguns destes óleos também possuem atividades antimicrobianas, antifúngicas e antioxidantes, que podem ser exploradas por indústrias farmacêuticas e de cosméticos, podendo agir como ativos ou até mesmo como conservantes em formulações.[1, 2]

Atualmente, o mercado de óleos essenciais, corantes, nutracêuticos (suplementos alimentares de origem natural), alimentos funcionais (ingredientes que oferecem benefícios à saúde, além de suas funções nutricionais básicas), fitoterápicos (medicamentos de origem natural) e outros produtos derivados de vegetais vêm crescendo continuamente. Pesquisas mostram o grande potencial de aplicações destas substâncias produzidas pelo metabolismo de plantas nativas principalmente de regiões tropicais.[1, 3] Países que dispõem de uma vasta biodiversidade, como o Brasil, detêm

maior prosperidade no mercado de óleos essenciais e possuem condições de transformar suas matérias-primas em produtos de alto valor agregado.[3]

Os óleos essenciais podem ser extraídos das plantas por diferentes processos, destacando-se que, dependendo da metodologia, a composição do óleo pode variar significativamente. Entre os diversos métodos de extração utilizados na indústria, merecem destaque, hidrodestilação, extração por solventes orgânicos, prensagem a frio, dentre outros.[2]

Ultimamente, o desenvolvimento de novas técnicas de extração para as indústrias que produzem óleos essenciais de produtos naturais tem recebido muita atenção devido ao aumento dos preços da energia e ao esforço para adotar políticas que se alinham com os princípios da Química Verde.[4-8] Além disso, uma das desvantagens das técnicas convencionais está relacionada à termolabilidade química dos componentes de óleos essenciais passíveis de sofrerem reações de hidrólise, isomerização e oxidação, devido às altas temperaturas aplicadas. Portanto, a qualidade destes óleos extraídos pode ser extremamente danificada, principalmente se o tempo de extração for longo.[6, 8] Essas deficiências levaram a considerar o uso de novas técnicas na extração de substâncias naturais, que, normalmente, usam menos solvente e energia, como extração por micro-ondas, extração por ultrassom, extração por solventes verdes. Pesquisadores vêm trabalhando em novas técnicas que podem levar a processos de extração compactos, seguros, eficientes, econômicos e sustentáveis.[4-10]

No período de 2015 a 2020, as publicações de artigos contendo métodos de extração de óleos essenciais como tema principal cresceu consideravelmente, como é possível observar na Figura 1.

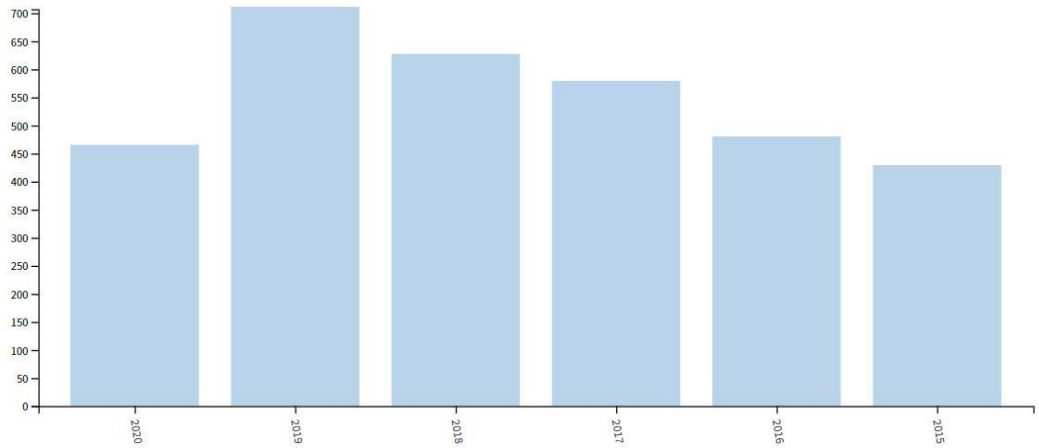


Figura 1. Evolução das publicações contendo as palavras-chaves métodos de extração e óleos essenciais no período de 2015-2020. O eixo *x* se refere ao número de publicações e o eixo *y* se refere ao ano de publicação (*Web of Science, 2020*).

Além disso, o Brasil tem um grande potencial e interesse econômico na produção de óleos essenciais. Sendo assim, contribui em grande parte com a produção técnico-científica sobre este tema, ocupando o segundo lugar na lista de países que mais publicaram sobre métodos de extração de óleos essenciais nos últimos cinco anos (Figura 2).

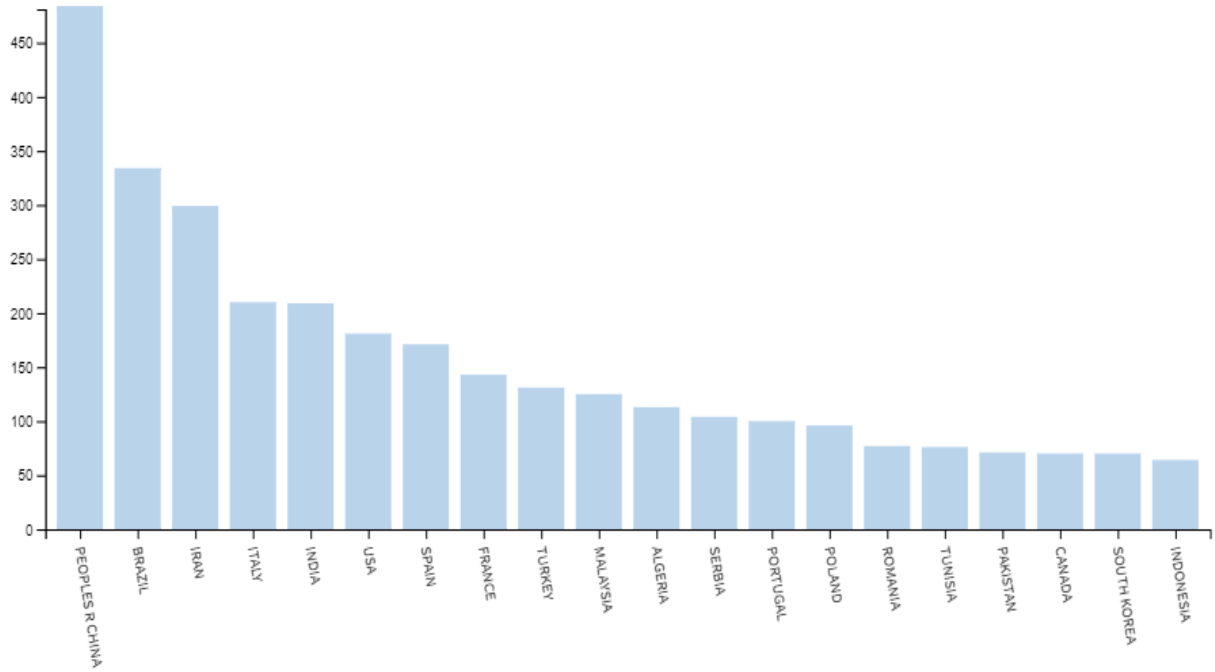


Figura 2. Países que mais produziram publicações contendo as palavras-chaves métodos de extração e óleos essenciais no período de 2015-2020. O eixo *x* se refere ao número de publicações e o eixo *y* se refere aos países que mais publicaram nos últimos cinco anos (*Web of Science, 2020*).

Como dito anteriormente, os OEs são obtidos da matéria-prima vegetal por diversos métodos de extração. Tais métodos podem ser classificados em duas categorias: métodos convencionais/clássicos e métodos alternativos/inovadores. A investigação de novas tecnologias (p.e. ultrassom, microondas) nos últimos anos, como pôde ser observado na Figura 2, tem levado ao surgimento de novos processos de extração inovadores e mais eficientes (redução do tempo de extração e consumo de energia, aumento do rendimento de extração, melhoria da qualidade dos OEs).[2] Devido à sua importância econômica e cultural, a otimização do processo de extração dos óleos essenciais tornou-se de grande valia, principalmente, para as indústrias cosmética e alimentícia.

Sendo assim, a necessidade da realização de estudos que tenham como objetivo comparar diferentes métodos de extração de óleos essenciais surge com o intuito de

reduzir custos de extração sem perder a qualidade, além de se alinhar com os princípios da sustentabilidade, que vêm se tornando um assunto de relevância tanto para consumidores como para produtores.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

O objetivo deste trabalho é fazer uma revisão bibliográfica integrativa e discorrer sobre as diferentes metodologias adotadas para a extração de óleos essenciais de fontes naturais, considerando as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos, bem como os princípios de Química Verde.

2.2 Objetivos Específicos

O objetivo específico deste trabalho é a comparação entre métodos convencionais e sustentáveis (verdes) na extração de óleos essenciais de produtos naturais. Foram selecionados os métodos de extração mais utilizados em ambas as categorias, de acordo com a literatura. Este estudo tem como critérios de avaliação os princípios da Química Verde, além de variáveis como eficiência do processo e diversidade dos extratos obtidos, gastos econômicos envolvidos e interesses das indústrias nas metodologias definidas.

3. METODOLOGIA

A revisão integrativa de literatura é um método que tem como finalidade sintetizar resultados obtidos em pesquisas sobre um tema ou questão, de maneira sistemática, ordenada e abrangente. É denominada integrativa porque fornece informações mais amplas sobre um assunto/problema, constituindo, assim, um corpo de conhecimento.[11] Neste trabalho, utilizou-se a revisão integrativa da literatura, a qual foi elaborada em seis etapas:

1. Elaboração da pergunta norteadora;
2. Busca na literatura;
3. Coleta de dados;
4. Análise crítica dos estudos;
5. Discussão dos resultados;
6. Apresentação da revisão integrativa.[11]

Os artigos foram selecionados em cinco bases de dados: Scifinder, Scientific Electronic Library Online (SciELO), SCOPUS, Web of Science e Science Direct (Elsevier). As palavras-chave utilizadas para o levantamento de artigos foram: extração, óleos essenciais, produtos naturais, química verde e metodologias verdes.

Os critérios de inclusão foram: artigos completos disponíveis eletronicamente, nos idiomas português, inglês ou espanhol, que envolvem a temática acerca das metodologias escolhidas para a extração de óleos essenciais, a partir dos anos de publicação estipulados (últimos cinco anos).

Os parâmetros analisados foram considerados da seguinte forma:

I. Princípios da Química Verde;

II. Custos de produção;

III. Eficiência do processo de extração;

IV. Diversidade dos extratos obtidos;

V. Interesse econômico;

VI. Viabilidade para a indústria.

O quantitativo dos artigos selecionados nas bases de dados encontra-se na Figura 3. A pergunta norteadora foi: ‘Quais as principais vantagens e desvantagens em diferentes métodos de extração de óleos essenciais?’

Para direcionar à pesquisa, as palavras-chaves foram utilizadas para afunilar resultados e pesquisadas de forma separada e também combinadas nas bases de dados escolhidas. Como critérios de exclusão constaram patentes, resumos de congressos ou simpósios, artigos repetidos e artigos que não atenderem à pergunta norteadora do estudo.

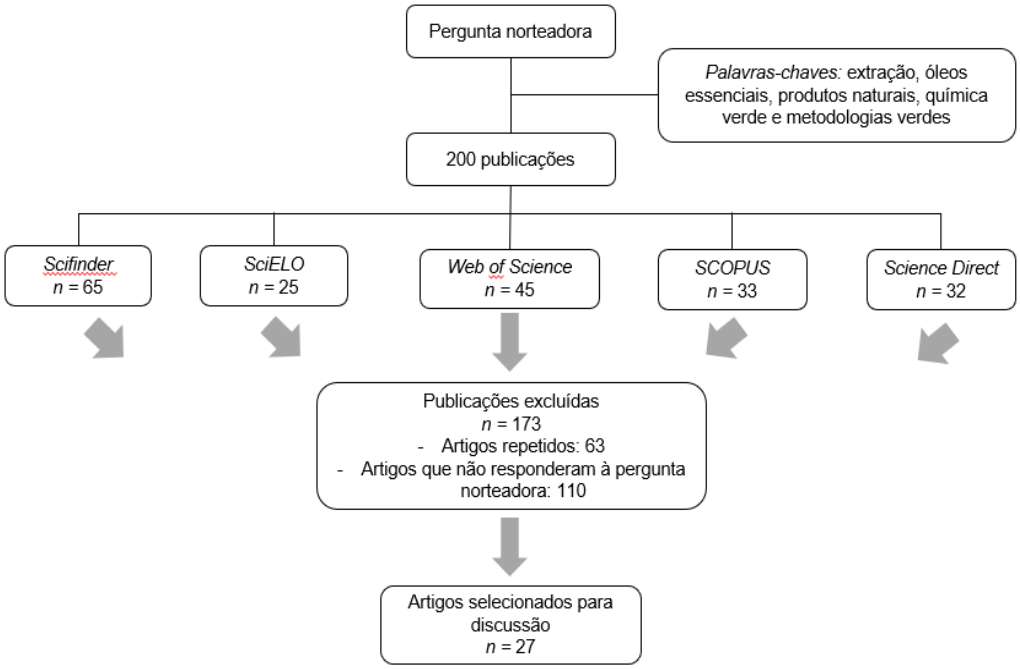


Figura 3. Distribuição das etapas para a elaboração da discussão.

Os 27 artigos selecionados foram analisados por meio de uma abordagem organizada para ponderar o rigor e as características de cada estudo, observando-se o desenvolvimento metodológico, resultados, conclusão e nível de evidência. Os artigos foram escolhidos baseando-se na descrição da metodologia, bem como em sua utilização para a extração de diversos óleos essenciais. Em alguns casos, artigos comparativos também foram avaliados, a fim de enriquecer a discussão e detalhar as vantagens e desvantagens de cada método.

Os estudos foram agrupados em duas categorias, decorrentes de suas características:

- metodologias convencionais: métodos mais antigos que já são bastante conhecidos e explorados pela literatura, podendo ter se tornado ou não obsoletos;
- metodologias sustentáveis: métodos inovadores, que utilizam novas tecnologias e equipamentos que têm como fim o desenvolvimento ecológico, econômico e social sustentável.

Os achados foram discutidos com embasamento na literatura científica.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Óleos essenciais

Os óleos essenciais (OE) são um conjunto de compostos aromáticos voláteis encontrados nas flores, ervas, frutas e especiarias. São líquidos hidrofóbicos concentrados de aparência oleosa e odores característicos. Eles apresentam grande importância econômica em função da sua aplicação em diversos ramos da indústria mundial. Entre as diversas propriedades dos óleos essenciais que estão diretamente associadas ao seu crescente uso estão as propriedades medicinais, aromáticas e antioxidantes.[12]

A volatilidade e a insolubilidade dos óleos essenciais em água e a solubilidade em solventes orgânicos, permitem caracterizá-lo e promover o seu isolamento. Quando extraídos são normalmente incolores ou amarelados e, em geral, instáveis na presença de luz e calor, umidade e íons metálicos. Geralmente a concentração de óleo presente em espécies vegetais é muito baixa, inferior a 1% (m/m); e as porcentagens mais elevadas podem chegar 15% de óleo essencial.[6, 8]

Os OEs compõem uma complexa combinação de substâncias, podendo chegar até algumas centenas delas.[12] Geralmente essas moléculas pertencem à classe dos hidrocarbonetos terpênicos, como os mono e sesquiterpenos ou à classe dos fenilpropanóides, além de outros grupos menores (Quadro 1).[1, 12, 13] Diversas funções orgânicas, tais como álcoois, aldeídos, ésteres e fenóis estão presentes nestas substâncias.[12]

Quadro 1. Principais constituintes de alguns óleos essenciais. Adaptado de Felipe e Bicas, 2017.[13]

Óleo essencial	Principais constituintes
Bergamota	Ésteres de álcoois monoterpênicos (linalil acetato, neril acetato, geranil acetato); monoterpenos (limoneno, β-pineno, γ-terpineno); monoterpenoides (linalol, geraniol, geranial, neral).
Casca de laranja	Monoterpenos (limoneno, mirceno); sesquiterpenoides (β-sinensal, α-sinensal), sesquiterpeno (valenceno); monoterpenoides (decanal, linalol, neral, geranial, citronelal), outros compostos (octanal).
Cravo	Sesquiterpenos (α-humuleno, cariofileno); compostos fenólicos (eugenol, eugenil acetato)
Gengibre	Sesquiterpenos (zingibereno, AR-curcumeno, β-sesquifelandreno, bisaboleno); monoterpenos (canfeno, β-felandreno), monoterpenoide (1,8-cineol).
Hortelã pimenta	Monoterpenoide (isomentona, (−)-mentol, (−)-mentona, 1,8-cineol, mentofurano); monoterpeno (limoneno), álcoois (octan-3-ol, oct-1-en-3-ol).
Limão	Monoterpenos (limoneno, β-pineno, γ-terpineno); monoterpenoides (geranial, neral, citronelal, linalol); outros compostos (neril acetato, geranil acetato, nonanal).

A complexidade dos óleos essenciais é reforçada pelo fato de que a concentração e/ou a combinação de compostos voláteis são capazes de produzir aromas característicos completamente diferentes. De acordo com o *Volatile Compounds in Food Database 2000*,[13] já foram descritos mais de 11.000 compostos voláteis em alimentos, sendo assim, é possível perceber que a combinação de diferentes voláteis individuais pode conferir uma quantidade quase infinita de notas aromáticas.[13, 14] Alguns alimentos como, por exemplo, o café, o vinho e a cerveja têm o aroma característico que advém da interação simultânea de centenas de compostos voláteis já identificados para cada um desses produtos, o que caracteriza o aroma de tais produtos como complexos. Por outro lado, alguns produtos apresentam uma única molécula, denominada "composto de impacto", cujo aroma remete à identidade da matriz, conforme os exemplos apresentados no Quadro 2.[13]

Vegetais				
dimetilsulfeto (repolho)	geosmina (beterraba)	(*Z*)-3-hexenal (tomate fresco)	Sedanolídeo (aipo)	(*E*)-2-nonenal (pepino)
Frutas				
γ-undelactona (pêssego)	alil caproato (abacaxi)	furaneol (morango)	(*Z*,*Z*)-3,6-nona-dienal (melan-cia)	iso-amil acetato (banana)
Ervas, especiarias e temperos				
safranal (açafrão)	carvacrol (orégano)	timol (tomilho)	*trans*- cinamal-deído (canela)	anetol (anis)
Oleaginosas				
benzaldeído (amêndoas)	γ-nonalactona (coco)	2,5-Dimetill-pirazina (amen-doim)	5-Metil-2-hep-ten-4-ona (avelã)	δ-decalactona (coco)

Quadro 2. Exemplos de compostos característicos de alguns alimentos. Retirado de Felipe e Bicas, 2017.[13]

Além disso, os compostos voláteis presentes nestes óleos podem apresentar isomeria, em que, por exemplo, isômeros ópticos podem conferir aromas completamente diferentes um do outro, como evidenciado na Figura 4. De forma análoga, diferenças químicas sutis, como a presença/ausência de ligações duplas, ou mesmo a adição de

um substituinte, podem apresentar forte influência em outras propriedades biológicas, como, por exemplo, as propriedades farmacológicas.[13, 15]

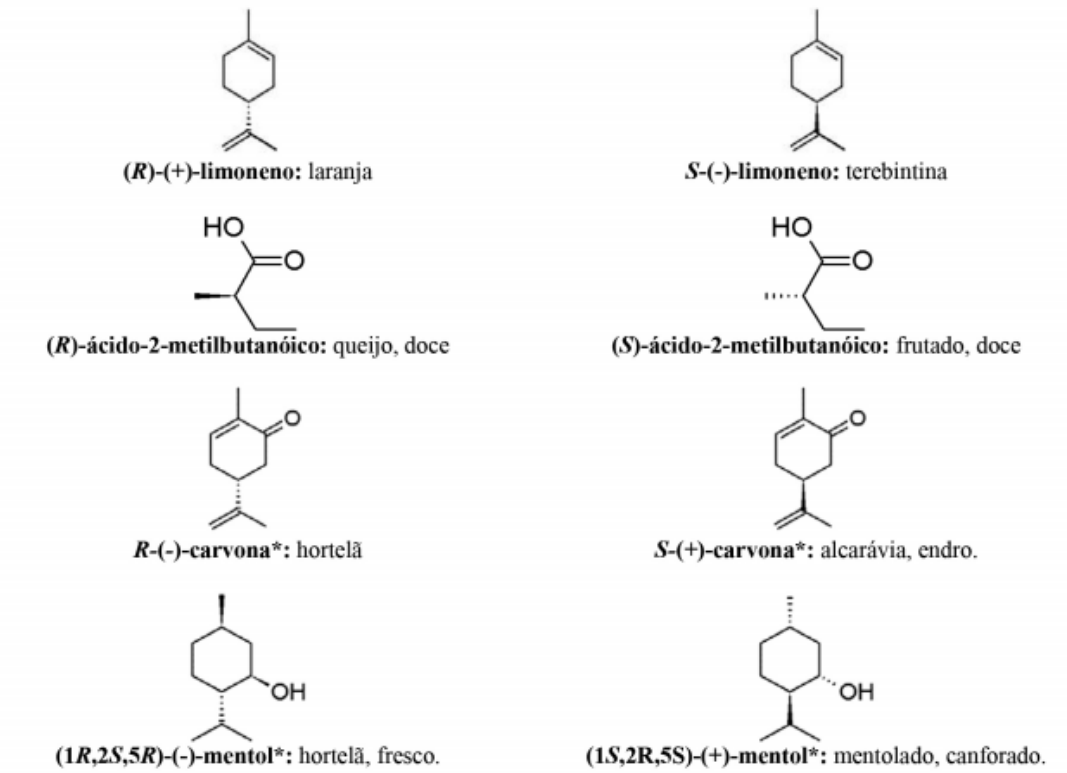


Figura 4. Impacto do isomerismo óptico na percepção de diferentes compostos de aroma (*compostos marcados com asterisco são monoterpenoides). Adaptado de: Baser e Demirci, 2007.[15]

Os OEs são produtos do metabolismo secundário de uma planta, com funções necessárias à sobrevivência do vegetal que variam desde a atração de insetos polinizadores até a repulsão de organismos nocivos. Estudos apontam que os óleos essenciais podem sofrer variações de acordo com a genética do vegetal, por fatores climáticos e diferentes tipos de cultivo.[16, 17] Dependendo da espécie vegetal, os óleos essenciais podem estar presentes em diferentes partes, tais como: folhas, flores, madeira, ramos, galhos, frutos, rizomas e raízes. Após sua biossíntese, os óleos essenciais são armazenados em locais específicos, tais como bolsas secretoras, tricomas e glândulas. Estão presentes principalmente em espécies de diferentes famílias de plantas e frutos, as quais podem ser encontradas em praticamente todos os continentes.[17]

4.1.1 Histórico e importância econômica

Os óleos essenciais têm sido utilizados na medicina popular desde tempos antigos quando a maioria das civilizações utilizava diversas partes das plantas com finalidades religiosas, medicinais e cosméticas. Os mais antigos odores conhecidos são os da fumaça que exalava da queima de madeiras, especiarias, ervas e incensos. Essa prática explica a origem latina da palavra perfume: per (através) e fumum (fumaça), ou seja, através da fumaça.[18]

Registros históricos mostram que os egípcios usavam óleos aromáticos desde 4500 a.C. Eles se tornaram famosos por seus conhecimentos de cosmetologia, pomadas e óleos aromáticos. O mais famoso de seus preparados de ervas, o “Kyphi” era uma mistura de 16 ingredientes que poderia ser usado como perfume, incenso ou para fins medicinais.[18]

No auge do poder do Egito, os sacerdotes eram as únicas autoridades que tinham permissão para usar óleos essenciais. Fragrâncias específicas eram dedicadas a cada divindade e suas estátuas eram ungidas com estes óleos por seus seguidores. Gomas aromáticas, tais como cedro e mirra também eram utilizados no processo de embalsamamento. [18]

Apesar dos Egípcios terem usado ingredientes naturais semelhantes aos usados hoje em dia para criar estas gomas, o perfume que obtinham era muito menos intenso. O processo de destilação ainda não havia sido descoberto e, de outro modo, prensavam os óleos de plantas e sementes ou demolhavam-nos em líquidos e gorduras durante longos períodos de tempo.[18]

Já nos tempos da Grécia e Roma antigas, perfumes e incensos continuavam a ter o seu papel em funerais e cerimónias religiosas. Ambos se utilizaram dos conhecimentos deixados pelos egípcios. Porém, tanto os Romanos como os Gregos ainda estavam longe de descobrir a destilação, por isso extraíam os aromas através da queima dos materiais ou demolhando ingredientes como rosa, violeta ou jasmim em óleo.[18] Estes óleos de flores eram principalmente utilizados para perfumar ambientes e ungir em cerimônias religiosas.

O perfume não era apenas usado para que as pessoas cheirassem bem; os Gregos e Romanos acreditavam que o "mau ar" espalhava doenças. Hipócrates - o pai da medicina moderna - escreveu que fumos perigosos podem ser transportados pelo vento e causar sérias doenças. Acreditava-se que ao usar a fumigação e encher o ar de

aroma, se conseguia prevenir que as doenças se espalhassem.[18] Os principais óleos utilizados para este fim, na época, eram os óleos de cedro, eucalipto, menta e sálvia.

A descoberta da destilação deu-se na Pérsia. O médico Avicena foi o precursor do processo químico por trás da obtenção de perfumes sem base de óleo. Esta descoberta permitiu aos Persas produzir água de rosas, uma mercadoria pela qual o Oriente Médio ainda hoje tem fama.[18]

Os alambiques - o equipamento usado para a destilação - foram aperfeiçoados pelos cientistas da época, sendo uma grande adição à farmacologia, bem como à perfumaria. O seu uso permitia a criação de substancias médicas chave, como o álcool, que eram usadas para tratar doenças. Apesar deste salto na ciência, no mundo dos perfumes a destilação ainda era principalmente usada para criar águas perfumadas. Só mais tarde os métodos de extração permitiram que os óleos essenciais como os conhecemos hoje fossem produzidos.[12, 18]

Acredita-se que a aromaterapia foi trazida para o mundo ocidental no tempo das Cruzadas. Há registros da utilização de óleos essenciais durante a praga do século XIV. No entanto, nos séculos XVIII e XIX, com o avanço significativo na forma de obtenção de óleos essenciais e perfumes, os mesmos se tornaram símbolos de riqueza e nobreza. Os boticários especializados abriram ao público para fazer e vender misturas fragrantes e, muitas vezes, com cheiros bem fortes. Estes primeiros perfumistas eram muitas vezes considerados também farmacêuticos, sendo nesta época que muitos benefícios médicos e terapêuticos foram atribuídos a plantas e especiarias. Os boticários usavam a potência dos ingredientes naturais e criavam novas misturas, usando ingredientes provenientes do mundo inteiro.[12, 18] Óleos de rosas, jasmim, lavanda, capim-limão, citronela, vetiver e menta eram muito utilizados devido ao seu aroma presente e às suas propriedades antimicrobianas.

No fim do século XIX, experimentos científicos realizados sobre as propriedades antibacterianas das plantas começaram a esclarecer a composição química e a potencial força curativa dos óleos essenciais.[18] O Químico francês René Maurice Gattefossé cunhou o termo “aromaterapia” ao investigar as propriedades antissépticas dos óleos essenciais. Gattefosse, escreveu o livro, “Aromatherapie” e que foi publicado em 1937 no qual ele detalha as propriedades dos óleos essenciais e as suas capacidades de cura. Foi Gattefossé que descobriu as propriedades calmantes da lavanda, ao mergulhar a sua mão numa vasilha de óleo de lavanda após a ter queimado.[12]

No Brasil, a indústria de óleos essenciais começou a exercer atividades no começo da década de 1920, quando começou a extrair o óleo essencial do pau-rosa. O óleo do pau rosa é a matéria-prima principal na elaboração do famoso perfume Francês Chanel 05, que foi lançado em maio de 1921 e faz um grande sucesso até os dias de hoje.

Foi apenas na década de 1940 que começou a se desenvolver como importante setor agroindustrial. Em decorrência da Segunda Guerra Mundial, o mercado europeu, já desestruturado, viu o Brasil como uma alternativa. Além da mão de obra barata, o país chamava a atenção por sua enorme riqueza natural. A partir daí, novas plantas começaram a ser exploradas e o Brasil passou a ser reconhecido no mercado por disponibilizar óleos essenciais como sassafrás, menta, laranja e eucalipto.[1]

Atualmente, no âmbito mundial, nos Estados Unidos e a Europa têm sido responsáveis por mais de 50% do mercado na preparação de fragrâncias e aromatizantes. A maioria das empresas instaladas nestes países realiza a importação dos óleos essenciais produzidos nos chamados “países em desenvolvimento” e “menos desenvolvidos” com matérias-primas baratas e lhes agregam valor através da aplicação de processos de purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas.[1, 12]

O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais como matérias primas, ao lado da Índia, China e Indonésia, sendo estes considerados os quatro maiores produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se, em sua maioria, aos óleos essenciais de cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos.[1, 3] Porém o Brasil passa por problemas de falta de fiscalização quanto à qualidade do óleo essencial obtido, extrativismo predatório e baixos incentivos governamentais que podem afetar negativamente o mercado de óleos essenciais. [1, 3, 12]

A indústria brasileira de óleos essências teve início no começo da década de 1920, quando começou a extração do óleo essencial de pau-rosa para substituir a produção franco-guianense que vinha se perdendo, em decorrência da intensa exploração da árvore. Mas foi só no final da década de 30, com o início da Segunda Guerra Mundial, que a indústria nacional passou a se desenvolver. Isto ocorreu porque a guerra afetou e desorganizou todo o comércio europeu, fazendo com que as empresas daquela região buscassem novos fornecedores.[19] Foi neste contexto que o Brasil surgiu como uma alternativa, pois possuía uma mão de obra barata e uma grande diversidade de riquezas naturais que atraia a atenção do mundo. A partir de então novas culturas passaram a ser exploradas como o óleo essencial de sassafrás; menta; laranja e eucalipto.

No final da década de 1960, o Brasil conseguiu crescer significativamente, passando de importador para exportador. Apesar dos resultados promissores, que indicavam que o país tinha um enorme potencial para um amplo desenvolvimento das culturas agrícolas, bem como o lançamento de novos tipos de óleos essenciais (como vetiver ou vassoura) no comércio exterior, o setor enfrentava um problema agudo bastante distinto: a falta latente de investimentos, pelas grandes empresas, na produção local, mesmo com a existência, já na época, de boas oportunidades de comercialização com os países da América do Sul. Por outro lado, o Brasil não possuía condições de lançar seus óleos essenciais no mercado internacional, dado o nível de concorrência frente aos países orientais (como Índia e Taiwan), produtores tradicionais capazes de impor grandes volumes a preços baixos, e cuja qualidade era considerada "indiscutível" e totalmente aceita no mercado comprador.[19]

Sendo assim, o Brasil acabou se concentrando apenas em óleos essenciais de frutas cítricas, uma vez que o país responde por um terço da produção mundial desse tipo de fruta e quase 50% do suco fabricado. Além disso, por ser um subproduto, a mão de obra é mais barata e os preços se tornam mais competitivos.[1, 19]

Há mais de 300 óleos essenciais de maior interesse no mercado mundial, sendo os principais mostrados no Quadro 3.[1, 12]

Quadro 3. Os principais óleos essenciais no mercado mundial. Adaptado de Bizzo et al., 2009.[1]

Óleo essencial	Espécie
Cânfora	*Cinnamomum camphora*
Cedro	*Chamaecyparis funebris* e *Juniperus virginiana*
Citronela	*Cymbopogon winterianus* e *Cymbopogon nardus*
Coentro	*Coriandrum sativum*
Cravo-da-índia	*Syzygium aromaticum*
Eucalipto	*Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus* spp.
Toranja	*Citrus paradisi*
Laranja	*Citrus sinensis*
Lavanda	*Lavandula intermedia*
Lima	*Citrus aurantifolia*
Limão siciliano	*Citrus limon*
Patchouli	*Pogostemon cablin*
Sassafrás	*Cinnamomum micranthum*
Hortelã	*Mentha spicata* e *Mentha arvensis*

Além disso, as indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia se beneficiam das diferentes propriedades dos óleos essenciais. Como por exemplo, os óleos de eucalipto e citronela são utilizados até hoje na confecção de repelentes de insetos. As águas de

rosas são muito usadas em produtos para cuidados com a pele, como tônicos para limpeza e calmantes. Outra utilização extensa dos óleos essenciais é na Aromaterapia, que é reconhecida como “uma antiga arte e ciência de misturar óleos essenciais extraídos de plantas e outros compostos vegetais para equilibrar, harmonizar e promover a saúde do corpo e da mente”, segundo a *International Federation of Aromatherapists*.[20] Atualmente, a aromaterapia é vista como um recurso terapêutico reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Assim, a prática é uma linha complementar de tratamentos de saúde.[20]

O mercado mundial de óleos essenciais movimenta US$ 15 bilhões por ano, apresentando crescimento aproximado de 7,5% entre 2015 e 2019.[1, 15] Espera-se que o mercado seja cada vez mais impulsionado pelo aumento da demanda do uso de óleos obtidos a partir de fontes vegetais nos principais usos finais indústrias, como alimentos e bebidas, cuidados pessoais, cosméticos e aromaterapia. Além disso, os consumidores e empresas estão cada vez mais conscientes das suas responsabilidades ambientais e sociais, e com isto há uma iniciativa de comprar de forma ética tanto as matérias-primas, bem como de ter criações que possam ser rastreáveis.[15, 21]

De acordo com a GVG, os cuidados pessoais emergiram como outro segmento importante dentro do uso estético no mercado global, com mais de 39,0% de participação em 2019, conforme pode ser observado na Figura 5. Os óleos essenciais são usados principalmente em cosméticos e perfumes. O crescimento desse segmento foi atribuído principalmente à mudança no estilo de vida dos consumidores em todo o mundo. O estilo de vida ocupado e agitado criou um requisito significativo para terapias para aliviar o estresse, que impulsiona a demanda por aromaterapia.[21]

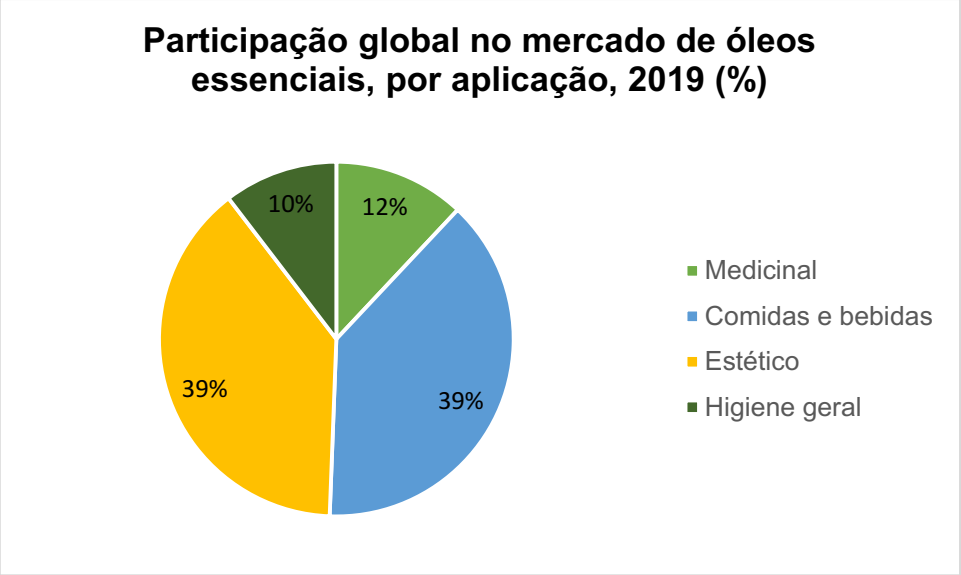


Figura 5. Gráfico representativo da participação de óleos essenciais nos principais setores do mercado global. Retirado de *Grand View Research,* 2019.[21]

Alimentos e bebidas emergiram como um dos principais segmentos de aplicações em 2019, com uma participação de volume de 39% (Figura 5). Com o surgimento de uma demanda crescente por produtos alimentares naturais, seguros e minimamente processados, este setor deve expandir-se cada vez mais no mercado mundial. Além disso, as propriedades antimicrobianas desses óleos ajudam a preservar os alimentos e bebidas por mais tempo.[21]

Além disso, esses óleos podem ser utilizados para fins medicinais e de limpeza. A higiene geral e o uso de óleos essenciais em medicamentos são outras aplicações importantes no setor de cuidados pessoais (Figura 6). A crescente conscientização sobre o uso de produtos naturais e orgânicos está impulsionando o crescimento do segmento de ingredientes extraídos exclusivamente de origens vegetais entre os produtos de higiene pessoal. Além disso, a busca por medicamentos mais seguros e com menos efeitos colaterais afeta positivamente o crescimento da indústria destes óleos.[21]

A demanda global por óleos essenciais deve aumentar drasticamente entre 2018 e 2025; de cerca de 226,9 quilotons a 404,2 quilotons.[21] Os dois maiores importadores de óleos essenciais no ano de 2019 foram os Estados Unidos e a Alemanha, com valores de importação de 14,58 e 8,35 bilhões de dólares, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 6. Além de ser um grande importador de óleos essenciais, os Estados Unidos também são um grande produtor e exportador de óleos essenciais e resinoides.[22]

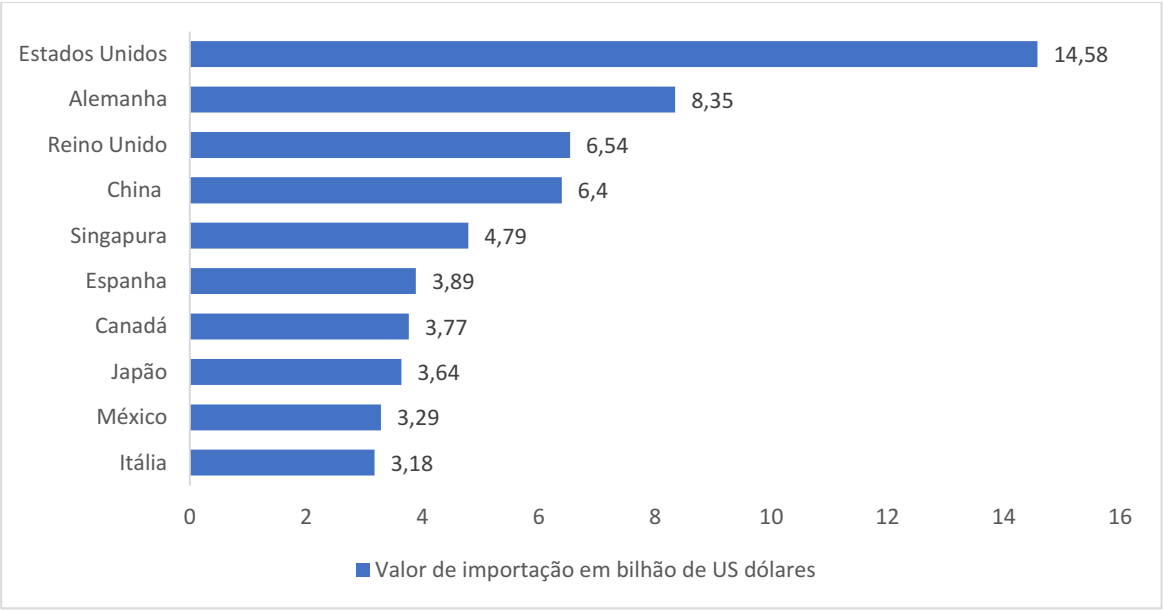


Figura 6. Valor das importações de óleos essenciais e resinoides em todo o mundo em 2019, por país (em bilhões de dólares). Adaptado de UN Comtrade, 2020.[22]

Como pontuado, os óleos essenciais são amplamente utilizados para aromaterapia, embora algumas variedades, como o óleo da árvore de melaleuca (*tea tree*), tenham sido manuseados como remédio caseiro para uma variedade de doenças diferentes, desde acne até caspa. A Figura 7, mostra estatisticamente a participação no mercado de óleos essenciais em todo o mundo em 2016, por tipo. Naquele ano, 36% do mercado de óleos essenciais era composto pelo óleo da árvore de melaleuca. Este óleo ganhou bastante destaque devido as suas propriedades antissépticas, podendo ser utilizado no tratamento contra fungos, bactéria, acnes, entre outros. Outra variedade popular, o óleo de lavanda, também deve crescer em valor de mercado com o tempo.[23] O uso do óleo essencial de lavanda está bastante associado às suas propriedades calmantes, ajudando a promover a calma, o bem-estar e a reduzir o estresse.

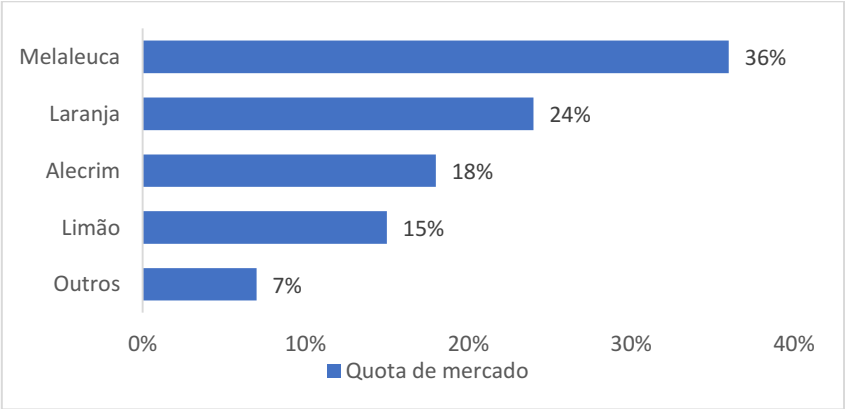


Figura 7. Participação de mercado dos óleos essenciais em todo o mundo em 2016, por tipo. Adaptado de Market Research Future, 2016.[23]

4.2 Métodos de Extração

Há diferentes métodos de extração de óleos essenciais que podem ser utilizados, que variam de acordo com o valor comercial do produto e o órgão da planta onde está concentrado o óleo essencial.[24] A metodologia escolhida é considerada a parte crucial da produção de óleos essenciais, pois, qualquer problema de método que venha a causar modificações nas características dos óleos essenciais não poderá mais ser corrigido, mesmo com os mais sofisticados equipamentos. Portanto, a escolha do método é um dos fatores que muito influenciam na qualidade do óleo essencial que se deseja obter.[1, 3, 16, 24]

A obtenção de moléculas a partir de plantas medicinais emprega diversos processos,[25] como por exemplo, a destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, maceração a frio, extração com solventes orgânicos, extração com fluido supercrítico, entre outros. Alguns desses processos clássicos estão sendo estudados há muitos anos e atingiram elevado grau de maturidade tecnológica, enquanto outros são técnicas ainda recentes, cujas possibilidades e aplicações ainda estão sendo aprimoradas.[5, 25] Em vista disso, alguns métodos foram escolhidos baseados em sua importância comercial e de pesquisa, sendo aqui sintetizados.

Segundo Bizzo et al. (2009), a determinação do método mais adequado de obtenção de biocompostos deve levar em consideração o rendimento, a rapidez e seletividade para os compostos alvo, para cada matéria-prima utilizada e produto final desejado. A capacidade e rapidez em produzir a maior quantidade de extrato, têm fortes implicações econômicas e determinam a viabilidade industrial da maioria dos processos.[1, 26]

Tratando-se de tecnologias de extração ambientalmente sustentáveis, de acordo com Chemat et al. (2019),[8] a extração verde está baseada na descoberta ou planejamento de processos de extração que reduzirão consumo de energia, permitirão o uso de solventes alternativos e produtos naturais renováveis, e assegurarão um produto/extrato de alta segurança e qualidade.[4, 6, 8, 26] Portanto uma tecnologia de extração ambientalmente adequada pode se tratar de processos mais recentes, como a extração por micro-ondas; extração por ultrassom; a utilização de solventes de fonte renovável ou solventes verdes; ou a utilização de uma técnica antiga, como a destilação por arraste a vapor, utilizando matéria-prima vegetal de qualidade para otimizar o uso da energia gasta no processo além da reutilização da água de resfriamento.[4-6, 8, 26]

Burger et al. (2019) realizou uma extensa revisão sobre os métodos convencionais e quais seriam as tendências para o futuro. O autor explica que as metodologias mais conhecidas, como hidrodestilação e prensagem a frio, permaneceram técnicas padrão por muito tempo, mas as restrições ambientais levaram à inovação tecnológica obrigatória e ao desenvolvimento de processos inovadores. De fato, a indústria teve que se adaptar à medida que os consumidores se tornavam mais conscientes do ponto de vista ambiental e mais discriminadores nas escolhas de seus produtos.[27]

Após décadas de crescimento com base em moléculas sintéticas baratas, a indústria de fragrâncias, assim como diversos outros setores, está lenta, mas inevitavelmente mudando em direção à sustentabilidade. Estas industrias começaram a investigar e até a investir em novas tecnologias de extração para atender a crescente demanda de novos ingredientes naturais, enquanto diminui o uso insustentável de recursos. Os processos baseados em eco-extração e solventes verdes, juntamente com a fonte apropriada, constituem verdadeiras alavancas de sustentabilidade para propor ingredientes sustentáveis para a indústria de fragrâncias e de alimentos, sem comprometer a experiência sensorial e o padrão de qualidade.[27]

4.2.1 Métodos Convencionais

A fabricação de perfumes foi viabilizada, principalmente, através do desenvolvimento de técnicas de destilação pelos antigos. Embora essas técnicas tenham sido aprimoradas, a produção de óleos essenciais permaneceu praticamente inalterada por séculos, sofrendo industrialização apenas durante a primeira metade do século XIX, como consequência da demanda crescente desses óleos como ingredientes de perfume. Segundo Günther (2004), a região onde se iniciou o processo industrial de destilação de óleos essenciais foi o Oriente, porém, o pleno desenvolvimento das técnicas de destilação ocorreu no Ocidente.[18]

A Organização Internacional de Normalização (ISO) define um óleo essencial como um ‘produto obtido de uma matéria-prima natural de origem vegetal, por destilação a vapor, por processos mecânicos do epicarpo de frutas cítricas ou por destilação a seco, após a separação de fase - se houver - por processos físicos’. Porém, com o avanço da tecnologia, outras técnicas começaram a surgir a fim de otimizar tais metodologias e prover de produtos com maior qualidade.[24]

A seguir, serão discutidos alguns métodos convencionais utilizados para extração de óleos essenciais, os quais têm evoluído muito com o progresso tecnológico.

4.2.1.1 Hidrodestilação

A obtenção de óleos essenciais e águas aromáticas por meio da destilação de plantas aromáticas é uma das habilidades mais antigas da humanidade. Até a Idade Média, a destilação era realizada com o intuito de se obter “águas aromáticas”; e o sobrenadante (óleo essencial) era descartado. Com o passar dos anos, os alquimistas da época foram entendendo que aquele “subproduto”, antes descartado, era muito precioso e, com isso, o objetivo das destilações se voltou para os óleos essenciais. No século XIII, tivemos a descrição da primeira destilação de um verdadeiro óleo essencial pelo médico catalão Arnold de Villanova (1235-1311), cujos manuscritos foram incluídos nas farmacopeias da época. Já no século XV, houve a publicação da primeira obra em dois volumes acerca da destilação pelo médico francês chamado Hieronymus Brunshwig.[18, 27] Nesta mesma época, a França despontava como uma das mais promissoras e avançadas na área de destilação de plantas aromáticas. Em razão destes eventos, a França, anos depois, tornou-se a capital mundial da perfumaria, abrigando em Grasse o famoso Musée International de la Perfumerie, bem como o berço da aromaterapia moderna.[27]

A hidrodestilação é, como pontuado, o método mais antigo e versátil no qual o material vegetal permanece em contato com a água em ebulição, o vapor força a abertura das paredes celulares e ocorre a evaporação do óleo que está entre as células da planta. O vapor, que consiste na mistura de óleo e água, passa por um condensador, onde ocorre seu resfriamento[26] e, como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases líquidas que podem ser separadas.[10, 27, 28] Este processo é representado pela Figura 8, devendo-se ressaltar que o mesmo é muito empregado na extração de flores como, por exemplo, o neroli, e ainda raízes, madeiras e cascas.[2, 4, 25]

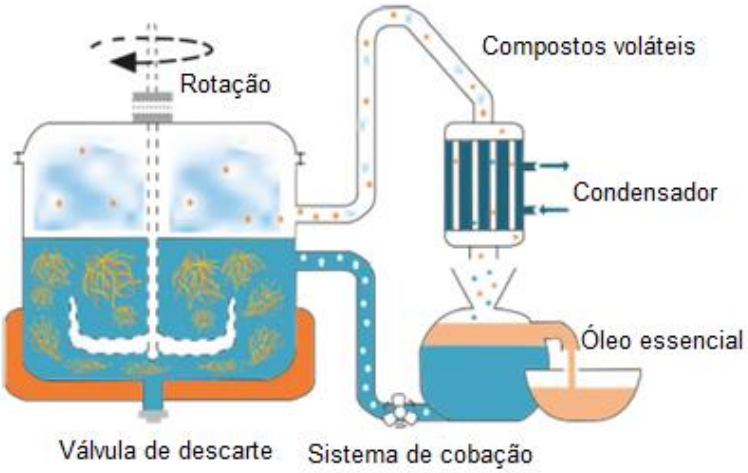


Figura 8. Sistema de hidrodestilação. Retirado de Burger et al., 2019.[27]

O princípio da extração é baseado na destilação azeotrópica. Na verdade, à pressão atmosférica e durante o processo de extração (aquecimento), a água e as moléculas de OEs formam uma mistura heterogênea que atinge sua temperatura de ebulição em um ponto inferior próximo a 100ºC. A mistura OE/água é então destilada simultaneamente como se fossem um único composto. Isso é conhecido como co-destilação na presença de vapores de água como unidade de solvente.[4-6, 8, 27, 29]

Esse procedimento permite que a água destilada retorne ao alambique após o óleo ter sido separado dela, para que a água, ou seja, a fonte de vapor, nunca se esgote. O principal por trás desse tipo de processo de circulação é minimizar as perdas de constituintes oxigenados que se dissolvem até certo ponto na água condensada. A hidrodestilação constitui um processo de extração eficiente, que consome muita energia devido à necessidade de aquecimento por tempo prolongado e de resfriar os vapores gerados.[6, 27] Além disso, se o aquecimento não for controlado, é provável que o material vegetal entre em contato direto com a fonte de aquecimento na parte inferior do reator, ficando carbonizado e, assim, conferindo um odor desagradável ao óleo essencial. Da mesma forma, sendo o processo de hidrodestilação um processo longo que pode durar várias horas, o contato prolongado entre o material da planta e a água fervente pode causar uma decomposição térmica indesejada dos constituintes do óleo essencial e trazer notas subsequentes ao produto final, diminuindo a qualidade do mesmo.[4, 29]

A vantagem da água neste processo é que ela é imiscível com a maioria das moléculas terpênicas dos OE e, portanto, após a condensação, os OE podem ser facilmente separados da água por simples decantação. A água recondensada é referida como hidrolato ou água floral. Esses hidrolatos possuem grande valor comercial, pois

podem ser utilizados como fragrância nas indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêuticas.[29, 30]

Devido à sua simplicidade, a hidrodestilação é o método mais popular e econômico atualmente usado no mundo para produzir a grande maioria dos óleos essenciais a um preço razoável nos países menos desenvolvidos. Os aparelhos de hidrodestilação possuem uma variedade de capacidade e complexidade, desde os sistemas mais simples aquecidos por queima direta até unidades modernas totalmente reguladas para controle total dos parâmetros operacionais (regulação do fluxo de vapor, temperatura, pressão, etc.).[27, 29]

As unidades de destilação em campo de baixo custo e fácil operação são extremamente populares entre os produtores de óleo essencial nos países em desenvolvimento. As unidades móveis podem até ser trazidas diretamente para os campos; esses dispositivos com campo de aplicação ampliado, evitam o transporte de material vegetal fresco por longas distâncias e, portanto, limitam a possível alteração/perda de odores dessa matéria-prima por fermentação, principalmente.[27, 29]

Para avaliação do rendimento de óleo essencial em laboratório ou mesmo para a produção em pequena escala, o método de hidrodestilação é empregado com o uso de aparelho tipo Clevenger (Figura 9).[24] As informações coletadas na extração servem de base para o desenvolvimento do processo industrial, por isso a importância desse método. Entretanto, essa metodologia pode proporcionar degradação de alguns compostos presentes no óleo essencial, visto que a matéria-prima permanece em contato direto com a água quente por longos períodos de tempo.[8, 24]

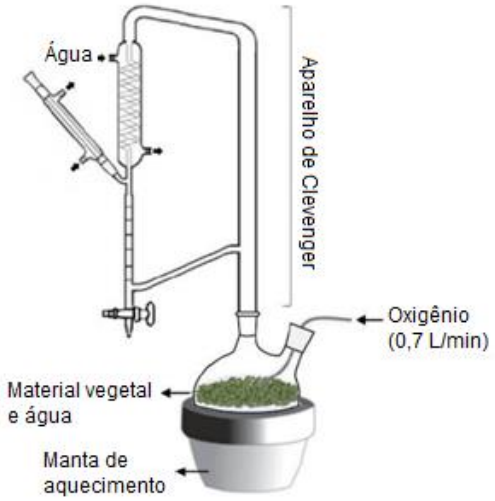


Figura 9. Aparelho de Clevenger. Retirado de NEPLAME, 2011.[31]

A rosa é um dos vários óleos essenciais produzidos por hidrodestilação, com períodos de extração que podem variar de 1 a 2 horas e que dão origem de 7 a 15% do óleo puro. Este óleo é rico em ácidos graxos, dos quais cerca de 5% são saturados, 16% mono-insaturados e 79% poli-insaturados. Além disso, os “compostos de impacto”, ou seja, compostos que se sobressaem em notas aromáticas e conferem o cheiro característico das rosas, são: o citronelol e o geraniol (Figura 10).

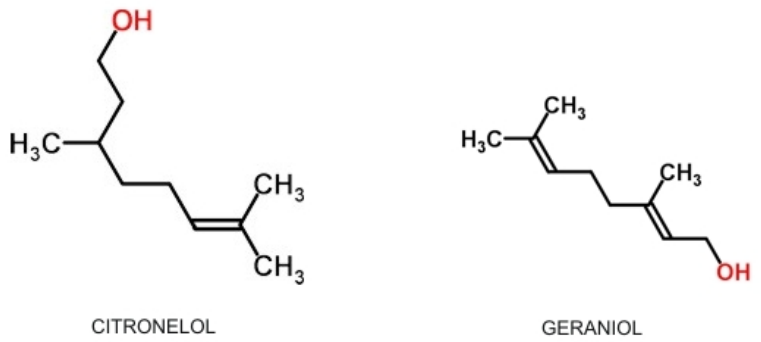


Figura 10. Estrutura química do citronelol e do geraniol. Compostos de impacto do óleo essencial de rosas.

Um número muito pequeno de óleos essenciais é produzido por destilação a seco, onde nenhuma água é usada (também conhecida como destilação destrutiva ou empireumática). Isso efetivamente queima o material, produzindo um óleo bem diferente do que se a destilação a vapor ou hidrodestilação tivesse sido usada.[24, 29] Folhas, cascas e galhos são bastante utilizados nesse método, como por exemplo o eucalipto. O óleo essencial de eucalipto pode ser obtido através dessa técnica utilizando ar aquecido de 40 até 60°C. Em temperaturas muito altas, os componentes principais da planta começam a sofrer oxidação. Por exemplo, o citronelol e o geraniol são convertidos, por oxidação, nos aldeídos citronelal e geranial (Figura 11).

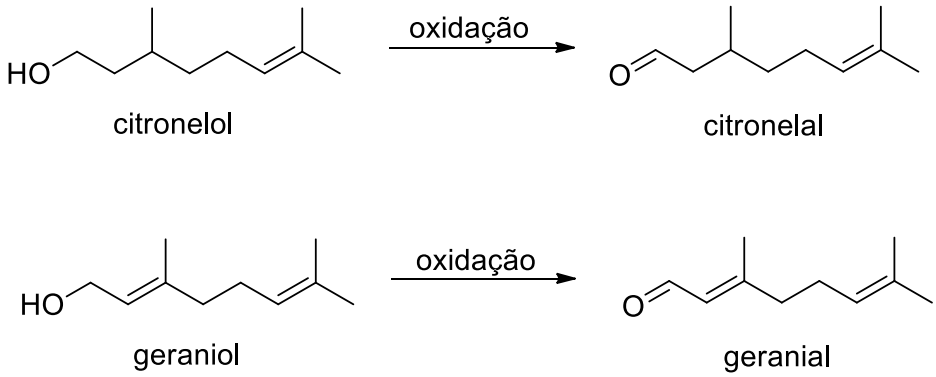
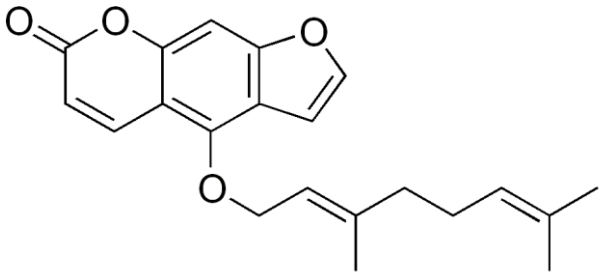
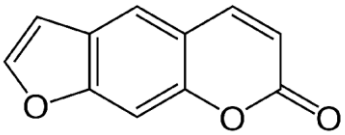


Figura 11. Estruturas dos alcoóis citronelol e geraniol, e os produtos de oxidação citronelal e geranial.

Como pontuado anteriormente, para um constituinte da planta volatilizar e passar por destilação a vapor, ele deve exercer uma pressão de vapor significativa a 100°C. Assim, os líquidos menos voláteis que a água, assim como alguns compostos sólidos, podem co-destilar com a água. Exemplos notáveis de tais sólidos são derivados de furanocumarina, bastante presente em frutas cítricas, incluindo psoraleno e bergamotina (Figura 12). Quando estes ocorrem em óleos essenciais em quantidades significativas, eles são listados como "compostos não voláteis" nos perfis de óleo essencial. A volatilidade é inversamente proporcional ao tamanho molecular e, embora pequenas moléculas como o citronelol possam ser facilmente destiladas, as moléculas maiores permanecem na maior parte como um resíduo, como uma resina.[15, 28, 29]



Bergamotina



Psolareno

Figura 12. Estruturas químicas da bergamotina e do psolareno.

Idealmente, o óleo essencial deve ser destilado de uma única espécie, todo o óleo essencial deve ser recuperado e nenhum de seus constituintes deve ser removido intencionalmente durante a extração, nem qualquer outra substância deve ser adicionada. Nem todos os óleos essenciais, no entanto, estão de acordo com esta definição, por exemplo, óleo de cânfora que é fracionado, óleo de ylang-ylang (a menos que "completo") e hortelã que é "desmentolizado". Um óleo essencial, especialmente quando destilado, não é necessariamente idêntico em composição química ao óleo que está presente na planta viva. Muitas vezes, produtos químicos com ponto de ebulição muito alto ou baixo ponto de ebulição são simplesmente "perdidos" devido à natureza do processo de destilação e devido a limitações econômicas e de tempo.[2, 29, 32]

Embora a maioria dos constituintes permaneçam intactos durante a destilação, alguns sofrem alterações químicas. O camazuleno, por exemplo, não é um produto natural, mas é formado pela decomposição de seu precursor, matricina, durante a destilação a vapor do óleo de camomila azul (Figura 13).[33]

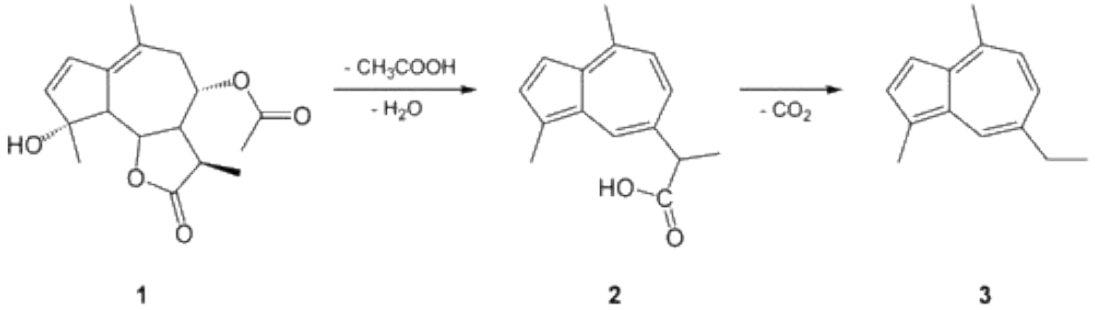


Figura 13. Biossíntese de camazuleno (**3**) a partir de matricina (**1**), em que o intermediário é um ácido carboxílico (**2**). Adaptado de Safayhi, 1994.[33]

O óleo de alho também contém substâncias que são formadas a partir de precursores reativos na destilação. Ésteres, como acetato de linalila, podem hidrolisar parcialmente em álcoois durante a destilação. Em outros casos, indesejáveis 'artefatos' são formados durante a destilação, que são então removidos durante a 'retificação' geralmente por destilação fracionada, um processo que usa uma coluna alta que separa constituintes únicos ou misturas de compostos com pontos de ebulição semelhantes. Em alguns casos, esses constituintes são removidos por causa de sua toxidade, como o ácido cianídrico no óleo de amêndoa amarga ou os hidrocarbonetos polinucleares no óleo de cade. No caso de óleos desterpenados, os terpenos são removidos para criar um óleo com sabor e fragrâncias incomuns.[2, 29, 32]

A hidrodestilação tem, no entanto, várias desvantagens: (i) longo tempo de extração (3-6 h; 24 h para as pétalas de rosa), (ii) artefatos e alterações químicas de moléculas terpênicas por contato prolongado com água fervente (hidrólise, ciclização – Figura 14)[34] e (iii) superaquecimento e perda de algumas moléculas polares na extração de água.[32, 35]

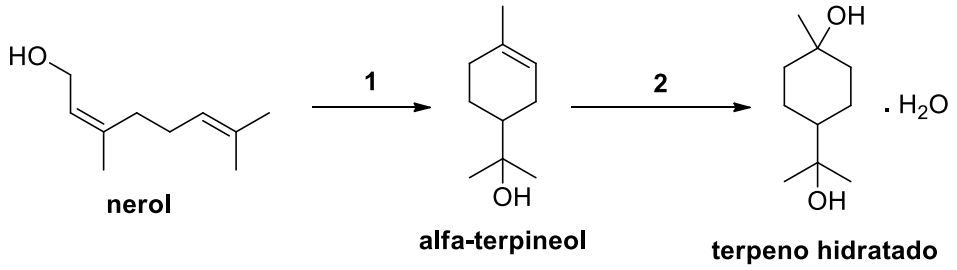


Figura 14. Reação de ciclização (**1**) seguida de reação de hidratação (**2**) sofrida pelo nerol em condições de longa exposição à hidrodestilação. Adaptado de King e Dickinson, 2000.[34]

A turbodestilação constitui uma alternativa mais ecológica à hidrodestilação, particularmente adequada para matérias-primas difíceis de extrair e grosseiras (especiarias, madeiras): o efeito combinado de agitação, corte e desestruturação física do material vegetal permite uma redução considerável dos tempos de destilação, daí um consumo de energia reduzido.[27]

Além disso, outra variação moderna, a destilação a vapor, em que o vapor passa através do material vegetal, agora é preferida para a maioria dos óleos essenciais. O uso do vapor da água sujeita os constituintes da planta a temperaturas mais baixas do que seriam necessárias para uma destilação simples e é preferido porque apresenta um risco menor de decomposição (Figura 15). Esses compostos circulam para o balão de condensação (também conhecido como condensador), onde o vapor esfria de volta à forma líquida e, quanto à hidrodestilação, ocorre a separação estática da água floral/hidrolato do óleo essencial.[26]

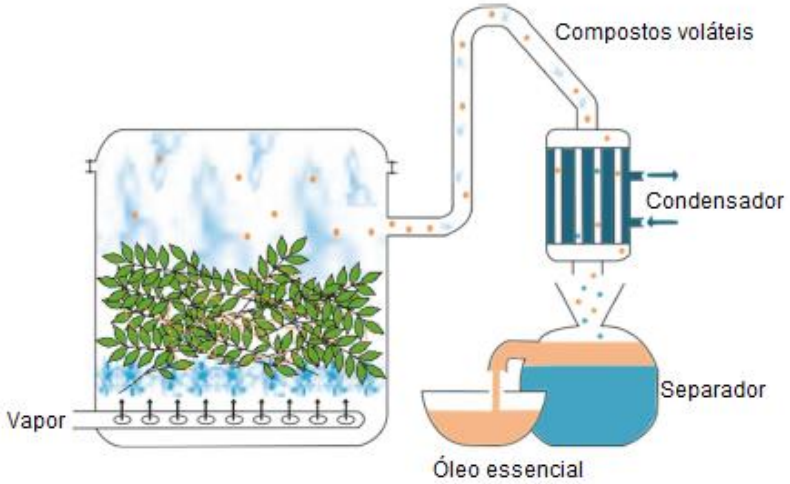


Figura 15. Sistema de destilação a vapor direta para óleos essenciais. Retirado de Burger et al., 2019.[27]

Alguns componentes de óleos essenciais são bastante sensíveis à temperatura, portanto a técnica de fracionamento da destilação à vapor é utilizado. Por exemplo, o óleo de hortelã-pimenta contém mentol (um monoterpeno) que é menos volátil em relação a outros monoterpenos (p.e. α-pineno, β-pineno, sabineno, (+)-limoneno) e outros hidrocarbonetos presentes na folha (Figura 16). Como muitos dos monoterpenos da hortelã evaporam entre 150°C e 185°C, a técnica de destilação à vapor é utilizada a fim de diminuir tais temperaturas e fracionar os componentes deste óleo. Ou seja, neste caso, o fracionamento permite a obtenção de um óleo de hortelã de maior qualidade.[9]

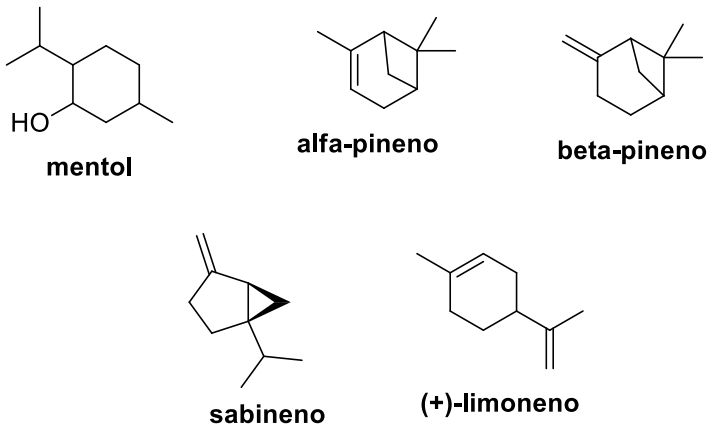


Figura 16. Estruturas químicas dos principais componentes do óleo essencial de hortelã-pimenta.

O vapor nas unidades de destilação clássicas está à pressão atmosférica e, portanto, atinge uma temperatura máxima de 100°C; mas as unidades modernas de destilação a vapor podem ser operadas sob alta pressão e temperatura correspondentemente mais alta, permitindo uma destilação muito mais rápida e completa dos óleos essenciais.[12, 26]

A qualidade do óleo essencial obtido por destilação a vapor geralmente excede a do óleo essencial obtido por hidrodestilação. A destilação a vapor é economicamente eficiente em comparação com a hidrodestilação com maior eficiência térmica.[12, 26]

4.2.1.2 Prensagem à frio

Expressão é um método de extração comumente utilizados para espécies de Citrus (laranja, bergamota, toranja, limão, etc.) e de algumas sementes para obter os óleos essenciais. Também conhecida como 'prensagem a frio', pois não requer fonte de aquecimento, preservando a qualidade olfativa intacta do produto final. Através da utilização de prensas hidráulicas, ocorre a prensagem (esmagamento) do fruto que produz o suco e o óleo essencial. O óleo essencial é então separado do suco através de jatos d'água, formando uma emulsão que posteriormente é separada através de uma das seguintes operações unitárias: decantação, centrifugação ou destilação fracionada.[2, 15, 36]

No passado, a expressão era realizada manualmente, através do método de 'prensagem de esponja': após abrasão ou incisão, a casca de Citrus era embebida em água morna para tornar as partes da fruta mais 'receptivas' ao procedimento de extração subsequente. Uma esponja era então usada para espremer essas partes de

frutas e absorver diretamente o óleo essencial que era facilmente coletado em um recipiente, simplesmente pressionando a esponja sobre ela e deixando o líquido repousar um pouco para permitir a separação do óleo essencial da fruta da água residual.[29, 36]

A razão para a extração de óleos essenciais de casca de cítricos por métodos mecânicos é a instabilidade térmica dos aldeídos presentes. Óleos essenciais de frutas não cítricas, como frutas silvestres, geralmente não são extraídos com este método.[37]

Por ser um processo extremamente lento, a pressão manual é obviamente impraticável e, ao longo dos anos, várias máquinas foram projetadas e aprimoradas para pressionar a casca ou toda a fruta e depois separar o óleo do suco (Figura 17). Os novos equipamentos funcionam como o método da esponja: as cascas das frutas espremidas são levadas a um tambor rotativo que as rola e pressiona contra as paredes da máquina, causando a consequente quebra das glândulas de óleo essencial e a liberação subsequente de seu conteúdo. A água pulverizada é usada para coletar o óleo essencial liberado misturado com material aquoso e resíduos sólidos de frutas. O óleo essencial escorrido é coletado após a filtração, centrifugação e decantação desta mistura.[36, 37]

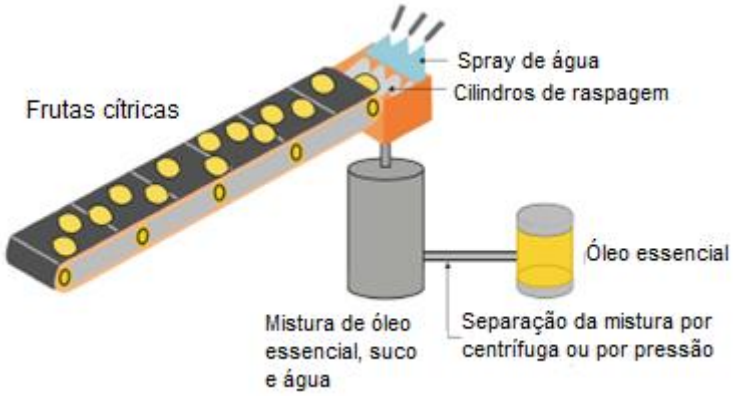


Figura 17. Expressão do fruto cítrico inteiro a fim de obter o óleo essencial. Retirado de Burger et al., 2019.[27]

O processo Ecuelle, particularmente usado na Itália, é um dos métodos mais antigos de extração, que envolve a perfuração da casca de frutas por agulhas de metal apenas o tempo suficiente para penetrar na epiderme da fruta enquanto todo o dispositivo está em rotação; o óleo essencial liberado é então coletado em um recipiente e deixado para decantação.[27] As técnicas semi-industriais modernas são

baseadas nos mesmos princípios básicos que os do método de esponja à moda antiga ou do processo Ecuelle.[27]

Em escala industrial, os óleos essenciais cítricos são obtidos como subproduto da produção de suco cítrico.[1, 37] As frutas entram no extrator através de uma correia transportadora a ser selecionada (em relação à sua forma, firmeza etc.) e lavadas com água contendo detergente (eg. hipoclorito de sódio) para se livrar de qualquer microrganismo. Após as etapas de enxágue e escovação, os frutos selecionados entram na unidade de extração adequada, onde a extração de óleo ocorre através de uma prensa hidráulica que esmaga até expelir todo o suco e o óleo essencial deles. O OE então é separado do suco com ajuda de jatos d'água que formam uma emulsão composta por 1% a 3% de OE, fragmentos sólidos e outros detritos, que logo em seguida são separados por um ciclone. Finalizada esta etapa, o óleo passa por um conjunto de centrífugas para clarificação deixando-o em três fases: Uma fase leve (rica em óleo), uma fase intermediária (rica em água) e uma fase pesada (rica em sólidos insolúveis). Por fim a fase leve (que contém até 80% de óleo) é levada para tanques decantadores para separação final.[2, 36-38]

O método de expressão fornece óleos cítricos de alta qualidade com fragrâncias características muito semelhantes às de cascas cítricas frescas; eles podem conter pequenas quantidades de resíduos não voláteis de ocorrência natural, como ceras. Os derivados de OE de laranja, por exemplo, são usados em perfumaria, sabonetes e na área farmacêutica em geral, além de materiais de limpeza, em balas e bebidas. O rendimento máximo de extração de óleos cítricos é de 0,4%, ou seja, para cada tonelada de fruta processada são obtidos 4 kg de óleo.[1] Esse método garante 100% de pureza do óleo essencial e apesar de ser mais largamente usada com frutas cítricas, o seu uso também é eficiente para nozes e sementes. No Quadro 4, a seguir, são apresentados os tipos de frutas e as principais substâncias químicas de interesse da indústria de cosméticos, perfumaria e farmacêutica, além de seus respectivos percentuais de concentração. Na Figura 18 estão representadas as estruturas químicas dos principais componentes dos óleos essenciais de cítricos.

Nome comum	Composto de interesse	Rendimento (%)
Bergamota	limoneno, β-pineno, γ-terpineno, linalol, geraniol, geranial, neral	0,2-0,4
Casca de laranja	limoneno, mirceno, decanal, linalol, neral, geranial, citronelal	0,3-0,6
Limão	limoneno, β-pineno, γ-terpineno, geranial, neral, citronelal, linalol	0,3-0,6
Toranja	limoneno, mirceno, decanal, linalol, citronelol, neral, geranial	0,2-0,4
Cidra	limoneno, α-pineno, γ-terpineno, linalol, neral, geranial	0,1-0,3

Quadro 4. Principais frutas cítricas com seus respectivos compostos de interesse e percentual de concentração destas substâncias dos óleos essenciais selecionados.

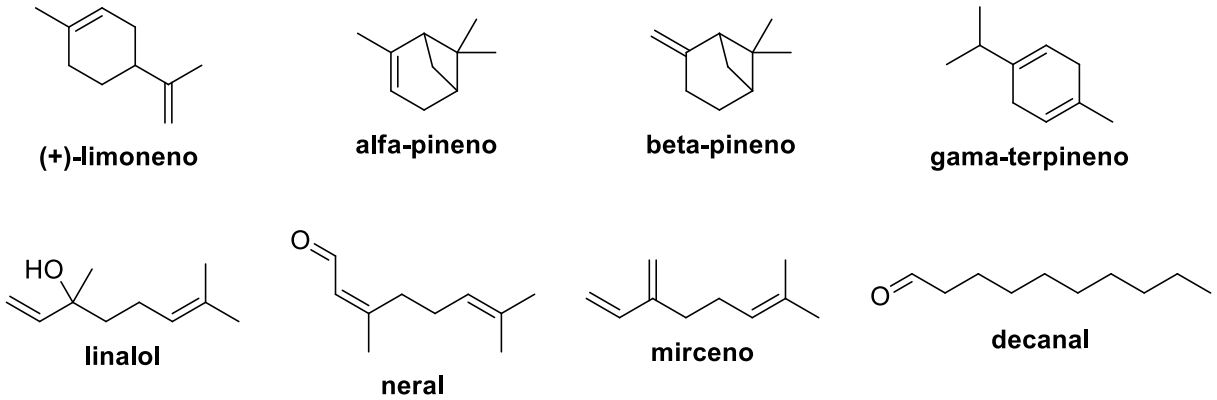


Figura 18. Principais terpenos presentes nos óleos essenciais de frutas cítricas.

No Brasil, cuja exportação de frutas cítricas é significativa, geram subproduto dos sucos destas frutas (o bagaço e as cascas) que são utilizados como insumo para a produção de óleos essenciais. A prensagem a frio é o método mais utilizado em grande escala nas unidades de extração de suco de laranja no estado de São Paulo.[1, 3, 12]

Para a extração de óleos essenciais de oleaginosas e sementes (p.e. castanhas, amêndoas, gérmen de trigo), tradicionalmente, a matéria-prima costuma ser moída até formar uma pasta, que é prensada em pesado moinho de pedra, girado por bois, até a saída do óleo. Porém, da mesma forma que com frutas cítricas, agora, as máquinas são utilizadas. As prensas vêm em uma variedade de tamanhos, desde tamanhos pequenos para uso doméstico até grandes prensas comerciais para extração de óleo. As sementes são jogadas dentro de um cilindro que contém um parafuso giratório. Este parafuso tritura e esmaga as sementes até que o óleo seja extraído. Pequenos orifícios no fundo do cilindro permitem que o óleo escape para um recipiente de coleta. Embora

algum calor seja gerado pela fricção conforme o parafuso quebra as sementes, geralmente não é calor suficiente para danificar o óleo.[39]

Os óleos essenciais são geralmente extraídos pelo método de prensa térmica de extração de óleo. Nesse processo, calor externo é aplicado às prensas na forma de aquecedores, aquecedores elétricos e afins para estimular o processo e auxiliar na extração de mais óleo. O calor torna a semente macia, que então se quebra facilmente, expelindo o óleo de forma mais conveniente e rápida. Embora esse método tenda a gerar maiores quantidades de óleo, o calor pode reduzir o sabor, o aroma e o conteúdo nutricional do óleo.[38-40]

Como resultado dessa diferença de extração, os óleos prensados a frio são uma opção preferida quando se consideram os óleos essenciais e mesmo os óleos de cozinha, embora ainda seja teórico e em debate. Os óleos prensados a frio retêm todo o seu sabor, aroma e valor nutricional, tornando-os excelentes para todos os requisitos de cozinha e cuidados com a pele. Além disso, estes óleos, na aromaterapia, são bastante utilizados para veicular os óleos essenciais, seja para ingestão, odorização ambiental, massagem ou fim cosmético. Ou seja, são óleos que, dentre outros fins, servem para diluir os óleos essenciais uma vez que sua aplicação de forma pura pode trazer alguns efeitos colaterais (p.e. intoxicação, irritação de pele, entre outros).[36]

Os óleos essenciais cítricos têm sido aplicados em muitos produtos, como alimentos, bebidas, cosméticos e medicamentos, como agentes aromatizantes e também na aromaterapia. Também são utilizados por suas propriedades germicidas, antioxidantes e anticarcinogênicas.[23, 28] Os óleos essenciais cítricos são uma mistura de compostos voláteis e consistem principalmente de hidrocarbonetos monoterpênicos, que possuem altos níveis de insaturação e são geralmente instáveis devido a diversos fatores, tais como luz, calor, oxidação e hidratação. Até o momento, poucos estudos foram realizados sobre a aplicação de novas técnicas de isolamento para óleos essenciais de frutas cítricas.[36]

Os métodos convencionais de extração de óleos essenciais cítricos apresentam algumas desvantagens. Ao usar a prensagem a frio, o óleo essencial cítrico é agitado vigorosamente com água e ocorre uma diminuição gradual do teor de álcoois citral e terpeno. Além disso, durante a agitação, o ar é jogado no líquido, criando assim condições favoráveis para hidrólise, oxidação e resinificação.[35, 37] Essas deficiências levaram à consideração do uso de novas técnicas de extração de óleo essencial e

aroma, que normalmente aumentam a quantidade de óleo essencial, preserva sua qualidade e usa menos energia.[36, 37]

4.2.1.3 Extração por solventes

Algumas plantas, em razão das próprias características do vegetal, são bastante delicadas e por isso não podem ser submetidas a processos de extração capazes de degradar seus constituintes aromáticos. É o caso do jasmim, da rosa, do neroli e várias outras que exigem métodos menos agressivos para se obter produtos de ótima qualidade. Neste caso, utilizam-se solventes orgânicos para sua extração, tais como hexano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano e diversos solventes clorados, sendo que, geralmente tem-se preferência por solventes apolares.[25, 27, 29, 41] As principais características que o solvente deve ter são: a seletividade, uma baixa temperatura de ebulição, ser quimicamente inerte e possuir um baixo custo.[12]

Como visto anteriormente, os principais compostos constituintes do óleo essencial de rosas, como o geraniol e o citronelol podem sofrer reações adversas nos métodos de extração por hidrodestilação devido a longos períodos de exposição ao vapor d'água. Sendo assim, outro método de extração de tais óleos é através do uso de solventes, em que as propriedades destes compostos são mantidas. Além disso, outros compostos, como o álcool feniletílico (que é bastante volátil), podem ser encontrados em maior porcentagem em óleos extraídos por solventes.

Uma das maneiras de se fazer a extração por solvente é através de um aparelho chamado Soxhlet. De acordo com Biasi e Deschamps (2009), para se realizar a extração por Soxhlet, deve-se inicialmente pesar o material que se deseja extrair o óleo essencial e transferir para um cartucho que será tampado com algodão. O cartucho é então colocado no extrator e ao se aquecer o solvente provocando sua ebulição, fará com que o mesmo adentre ao condensador retornando a fase líquida e condensando sobre o cartucho contendo a amostra. O tempo necessário para este método de extração varia, podendo chegar até a 6 horas. A Figura 19 representa o equipamento utilizado pelo Método Soxhlet na extração por solventes orgânicos.[12]

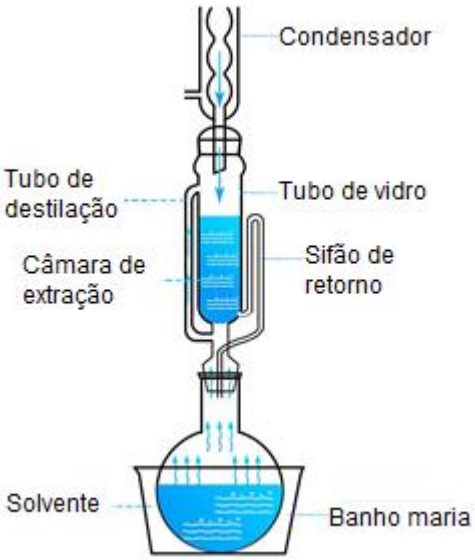


Figura 19. Aparelhagem de Sohxlet. Retirado de NEPLAME, 2011.[31]

A extração com solvente é conhecida desde o século XVIII, porém só foi implementada industrialmente no final do século 19.[27] O material da planta é colocado em uma cuba de extração e o solvente, gradualmente alimentado na cuba, penetra através dela e dissolve os compostos voláteis perfumados, juntamente com o material vegetal não volátil, como ceras e pigmentos, que precisam ser removidos em algum momento do processo. O solvente carregado com os compostos dissolvidos é então evaporado sob vácuo parcial para obter um extrato, ou seja, uma substância cerosa semissólida, contendo moléculas voláteis e não voláteis, algumas das quais insolúveis em álcool.[2, 27, 29, 41]

Este concreto é o produto da primeira fase, resultante da extração com os solventes apolares descritos acima. Nesta etapa, obtém-se não somente o óleo essencial, por exemplo, o concreto de jasmim real, possui em torno de 55% de óleo essencial. Já o absoluto, por sua vez é obtido através do próprio concreto, após submetê-lo a outro tipo de solvente, desta vez polar, como o etanol. O solvente, neste caso, purifica a mistura das ceras, parafinas e demais substâncias oleosas, levando a um produto final de consistência mais líquida.[41]

Muitos parâmetros influenciam a qualidade do extrato resultante (Figura 20). Os principais fatores são: o material vegetal, em que a natureza, a origem, o tamanho, o grau de processamento e a porcentagem de águas presentes nesta planta podem influenciar o conteúdo e a qualidade do óleo essencial obtido; o processo a ser utilizado,

que deve levar em consideração a temperatura, o tempo e pressão à que o material vegetal será submetido; os solventes utilizados, que devem ser inócuos, ter uma razão correta entre solvente/planta e o volume que será produzido; por fim, o equipamento utilizado, onde processos como batelada ou extração contínua, o material, o tamanho e a agitação (quando necessário) do equipamento devem ser levados em consideração também. [27]

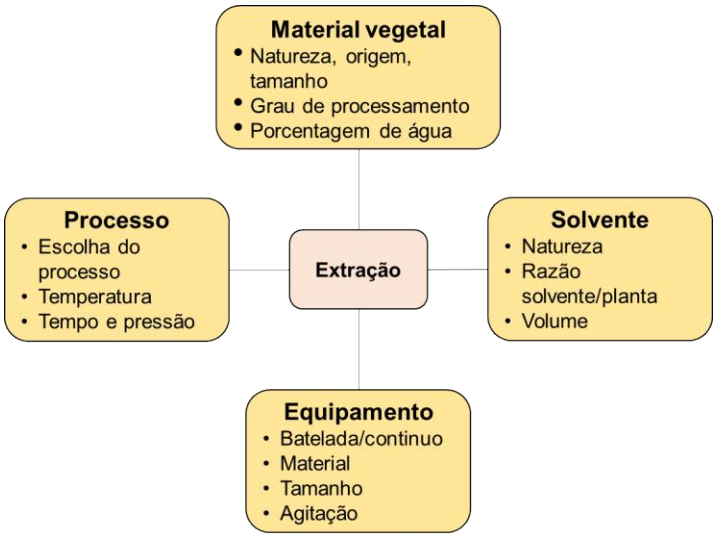


Figura 20. Parâmetros que influenciam a extração. Adaptado de Burger et al., 2019.[27]

Por muito tempo, o óleo essencial de jasmim foi extraído pela técnica de hidrodestilação, mas como este é um processo lento, complexo e caro, ele acabou sendo substituído por outros métodos. Hoje, ele é primordialmente extraído por solventes, que necessitam de aproximadamente 1 kg de flores para se obter apenas 1,5 g de óleo essencial. Dentre seus principais constituintes, tem-se a *cis*-jasmona, ocimeno, acetato de benzila e o indol (Figura 21). A *cis*-jasmona é uma matéria-prima de muita importância para a indústria de perfumes, afinal, ela é essencial para compor as notas florais de diversas fragrâncias e ainda é empregada para dar efeitos frutados e mentolados a diversos produtos. Já o indol, quando isolado apresenta um odor intenso, repulsivo. Entretanto, em baixas concentrações, tem o cheiro característico de flores, e por esta razão também é bastante utilizado nas indústrias de fragrâncias. [15]

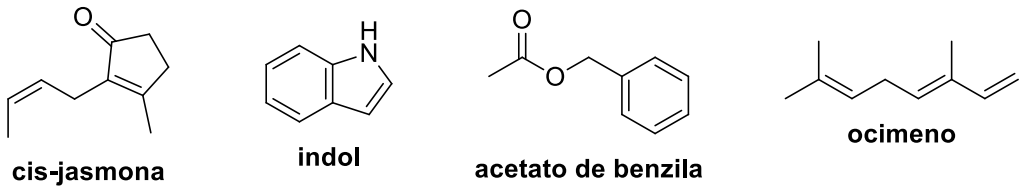


Figura 21. Principais compostos presentes no óleo essencial de jasmim.

Com relação aos solventes, a legislação exige a remoção de solventes nocivos até um nível residual máximo prescrito, variando de acordo com a seguinte aplicação do extrato (aplicação de alimentos, cosméticos, perfumes, etc.). A remoção destes necessita de muita energia e alto custo de investimentos em equipamentos, além disso, os solventes podem provocar alterações químicas nas moléculas e efeitos tóxicos nos consumidores. Todos esses solventes são preocupantes devido aos efeitos a longo prazo e graves que podem exercer sobre a saúde humana e são classificados entre os CMRs, ou seja, substâncias cancerígenas, mutagênicas ou reprotóxicas, ou seja, tóxicas para a reprodução.[27]

O benzeno, por exemplo, foi caracterizado pela NT (National Toxicology Program) como "substância potencialmente carcinogênica em humanos". Por conta disso, a IFRA (International Fragrance Association) recomenda que a utilização do benzeno, em fragrâncias e perfumes, não deve exercer 1 ppm e a União Europeia chegou a proibir seu uso como matéria prima cosmética. Hoje, como substituto do benzeno, tem-se empregado o ciclohexano – um composto orgânico que pode ser produzido a partir da hidrogenação catalítica do próprio benzeno, ou por destilação fracionada do petróleo. Por esta razão, ele também pode conter traços de benzeno, mas com uma toxicidade muito menor. Embora não se tenham dados oficiais sobre o potencial carcinogênico do ciclohexano, em 2001, um relatório da Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Enviroment tenha sugerido a sua utilização em até 250 ppm. Independentemente, tal como ocorreu com o benzeno, solventes mais tóxicos estão deixando de ser utilizados em várias aplicações e, além disto, tem-se disponível hoje várias tecnologias capazes de eliminar consideravelmente os solventes dos concretos e absolutos produzidos. Ou seja, de acordo com o solvente empregado, bem como dos recursos para a sua eliminação, é possível termos no mercado produtos 100% seguros obtidos por este método.[9, 27, 29]

Além disso, para a utilização deste método devem-se observar as particularidades de cada óleo, para que não ocorram reações secundárias, prejudiciais à qualidade do produto.[41] A desvantagem deste método é que, junto com o óleo essencial, o solvente também retira ceras e pigmentos da matéria-prima, que são caracterizados como contaminantes do óleo que demandam um processo a mais para a purificação dos produtos finais.[12]

Se considerarmos mais especificamente o setor de perfumes, a vantagem da extração por solvente sobre a destilação é a temperatura mais baixa usada durante o

processo, implicando um risco reduzido de modificações das moléculas ligadas a altas temperaturas, já que o solvente é geralmente usado à temperatura ambiente ou com aquecimento brando.[42]

O óleo essencial de neroli é um dos muitos óleos que se beneficia da extração por solventes, uma vez que possui compostos bastante sensíveis à temperatura e pressão (Figura 22). É caracterizado pelo elevado conteúdo de álcoois totais, cerca de 35%, mas que pode se elevar para 67% com o predomínio do linalol sobre os outros álcoois (alfa-terpineol, geraniol, nerol, álcool feniletílico, farnesol, nerodiol e outros). Além disso, possui outros compostos bastante voláteis como ésteres (acetato de linalila), aldeídos (antranilato de metila) e compostos aromáticos (indol). O óleo essencial de neroli é considerado um dos mais finos e requintados do mercado, estando presente em diversos itens de perfumaria como as águas de colônia e perfumes luxuosos. Sendo assim, é bastante procurado e tem o preço elevado, devido a enorme quantidade de flores (aproximadamente 2 toneladas) exigidas para se obter um quilo de óleo.[15]

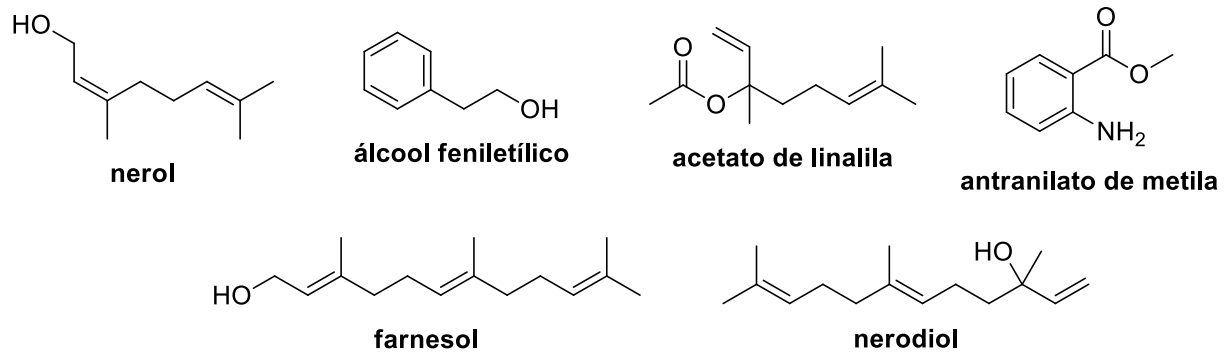


Figura 22. Principais compostos presentes no óleo essencial de neroli.

Esta técnica evita alterações e artefatos químicos por extração a frio em comparação com a hidrodestilação. De fato, durante a hidrodestilação, a imersão de material vegetal na água por tanto tempo causa a solubilização de alguns constituintes do óleo e reduz o pH médio para 4-7 (às vezes menos de 4 para algumas frutas). Os constituintes das espécies vegetais originais estão sujeitos aos efeitos combinados do calor e do ácido e estão sujeitos a modificações químicas (hidrólise, desprotonações, hidratações e ciclizações).[42] Os OEs obtidos diferem significativamente da essência original, especialmente se a fervura for longa e o pH for baixo. Já os extratos obtidos por solvente orgânico contêm resíduos que poluem os alimentos e fragrâncias aos quais

são adicionados. Isso compromete a segurança dos produtos extraídos por esta técnica. Assim, é impossível usá-los para aplicações alimentícias ou farmacêuticas. Essas desvantagens poderiam ser evitadas usando uma tecnologia de combinação de solvente orgânico com baixo ponto de ebulição (por exemplo, n-pentano) e processo de destilação a vapor (OS-SD).[29, 42]

4.2.2 Controle de Qualidade

Os óleos voláteis de origem natural frequentemente apresentam problemas de qualidade, que podem ter origem na variabilidade da sua composição, na adulteração ou falsificação, ou ainda, na identificação do produto e de sua origem. Como as condições geográficas podem ocasionar em alterações na composição de óleos essenciais extraídos de plantas e frutos, o controle e a garantia da qualidade dos mesmos se fazem estritamente necessária.[2]

A falsificação de óleos essenciais já é conhecida desde a antiguidade. Além da fraude evidente ao consumidor, dependendo do tipo de falsificação, esta pode acarretar consequências negativas para a saúde do usuário e, portanto, especial atenção deve ser reservada a esse tipo de problema.[15] Tipicamente, os seguintes procedimentos são usados para falsificar óleos voláteis: adição de compostos sintéticos, de baixo preço, a fim de diminuir o preço a ser vendido; mistura do óleo essencial de boa qualidade com outros óleos de menor valor para aumentar o rendimento; adição de forma sintética dos principais componentes do óleo em questão; falsificação completa do óleo através de misturas de substâncias sintéticas dissolvidas num veículo inerte.[2, 15, 18]

Estima-se que aproximadamente 80% dos óleos voláteis disponíveis no mercado não apresentam sua composição original. Tornando-se, assim, difícil detectá-los através de métodos de identificação, como espectrometria ou cromatografia.[18]

Os óleos voláteis podem também ser avaliados através de métodos organolépticos, físicos, químicos ou físico-químicos. Dependendo do tipo e quantidade da amostra, do rigor analítico requerido e da infraestrutura laboratorial disponível, a metodologia mais adequada deve ser empregada.[2, 18]

Os testes organolépticos consistem em se utilizar do olfato treinado para fazer a análise, de forma qualitativa, de determinados tipos de óleos essenciais isolados. A desvantagem destes testes é a falta de objetividade, já que a descrição verbal de um odor é extremamente difícil e pode variar de acordo com o indivíduo. Para a avaliação organoléptica de um óleo volátil isolado, recomenda-se aplicar o óleo em um papel de

filtro e cheirá-lo várias vezes durante sua evaporação. Como cada componente de um óleo tem uma volatilidade diferente, é possível, com treino, distinguir diferentes frações deste óleo. Geralmente um odor fraco demonstra que o vegetal ou o óleo volátil isolado já perdeu a maioria dos seus componentes voláteis. Um odor desagradável, por sua vez, que pode ser causado por produtos de degradação química, ou microbiana, indicará má conservação do produto e deve ser rejeitado.[15]

Para avaliar a qualidade de uma matéria-prima vegetal rica em óleos essenciais, de um medicamento que contenha estes óleos ou até mesmo do óleo essencial isolado, é necessário dispor de informações analíticas sobre a identidade e a pureza do material em questão.[2] As farmacopeias propõem diversos métodos qualitativos para afirmar a identidade destes produtos, como por exemplo: fração solúvel em água; teste de hidrocarbonetos halogenados; teste de presença de metais pesados; teste para a presença de ésteres do ácido ftálico; resíduos de evaporação; e miscibilidade em etanol. Se os parâmetros se encontram nas faixas dos dados da literatura, é possível que o material analisado não tenha sido falsificado, porém uma adulteração não pode ser totalmente excluída, já que são métodos apenas qualitativos.[15, 18]

Além disso, existe a técnica de cromatografia em camada delgada (CCD) que é um método bastante usado na análise de óleos essenciais em curto espaço de tempo, com pouca amostra e com poucos custos.[43] O perfil cromatográfico em CCD é característico para cada óleo e permite, em muitos casos, uma confirmação da identidade de um óleo e até a detecção de falsificação. Geralmente, são usadas placas de gel de sílica como fase estacionária e, como fase móvel, existe uma grande variedade de sistemas de solventes. A detecção é feita, inicialmente sob luz ultravioleta, com o objetivo de facilitar a visualização dos componentes do óleo. As cores das manchas e seus valores de fator de retenção (Rf) fornecem informações sobre cada composto.[43, 44] O Rf é definido como a razão entre a distância percorrida pela mancha do componente e a distância percorrida pelo eluente, em que é utilizado para determinar a pureza do composto, identificar componentes em uma mistura comparando-os com padrões; acompanhar o curso de uma reação pelo aparecimento dos produtos e desaparecimento dos reagentes, e ainda para isolar componentes puros de uma mistura.[43] Também é possível usar esse método como um método semiquantitativo: aplicam-se padrões de concentração conhecida ao lado dos componentes onde suas manchas são comparadas visualmente com as manchas dos padrões. Como a CCD fornece muitas informações

analíticas sem exigir equipamentos sofisticados, as farmacopeias preconizam frequentemente sua utilização.[44]

Como a composição química dos óleos essenciais é muito complexa, existe uma grande variedade de metodologias diferentes para cada óleo volátil. As técnicas quantitativas mais comuns e eficientes são as de determinação cromatográfica e as de ressonância magnética nuclear, uma vez que as mesmas são capazes de determinar com precisão diversas moléculas presentes no óleo analisado, bem como determinar a quantidade de tais compostos.[45]

A cromatografia gasosa (CG) é um método de caracterização utilizado para a separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Como os óleos são suficientemente voláteis, a amostra é somente solubilizada em solventes como hexano, antes de ser injetada no cromatógrafo. A identificação dos compostos individuais pode ser realizada através da comparação do tempo de retenção relativo da amostra com padrões. Para serem mais independentes das variações do tempo de retenção sob condições diferentes de medida, foi introduzido o índice de Kovats (IK) que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos.[43] Tais índices permitem uma comparação melhor dos dados entre laboratórios diferentes. Para facilitar a comparação entre o cromatograma de uma amostra e o de um padrão, usando as mesmas condições de análise, pode-se superpor os dois cromatogramas, o que já é realizado através de programas específicos de computadores, que permitem otimizar esse tipo de comparação.[45]

Para ter mais segurança na identificação dos sinais individuais e controlar a pureza de um pico cromatográfico, é recomendável analisar um óleo essencial por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).[45] Esse método permite, como a CG, a separação dos compostos e fornece, ainda, um espectro de massa para cada sinal. O espectro de massas geralmente indica a massa molar e o padrão de fragmentação. A massa molar já informa sobre a classe de substâncias. O padrão de fragmentação pode ser comparado com aqueles constantes da biblioteca de espectros de massas. Em alguns segundos, o espectro da amostra é comparado com os das substâncias da biblioteca e o computador faz propostas de probabilidade quanto à identidade da substância analisada.[43-45] Como exemplo, na Figura 23, é apresentada a cromatografia do óleo essencial de Gerânio.[46]

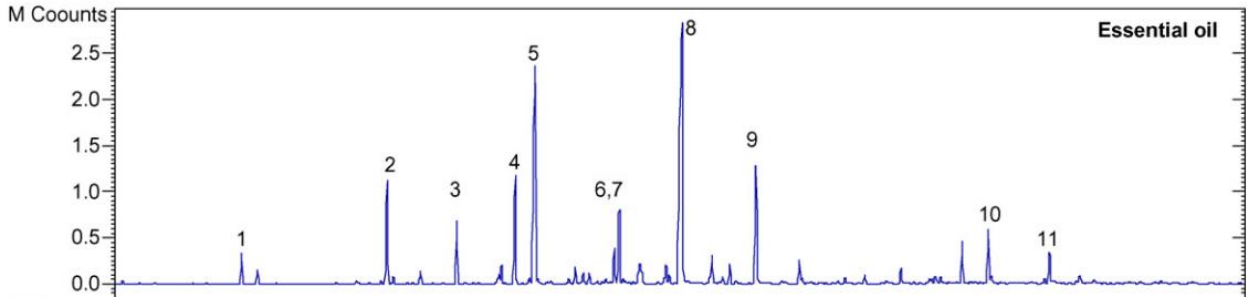


Figura 23. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa CG do óleo essencial de Gerânio. Retirado de Gomes *et al*., 2006.[46]

O gerânio possui diversos compostos de impacto que podem ser analisados e separados através da cromatografia gasosa. Compostos como o geraniol e citronelol, por exemplo, bastante comuns neste tipo de óleo e que têm um alto valor agregado, podem ser separados e quantificados com essa técnica. A seguir, a Tabela 1 mostra os principais compostos presentes no óleo essencial de gerânio e suas respectivas porcentagens:[46]

Tabela 1. Porcentagens da composição do óleo essencial de Gerânio. Adaptado de Gomes *et al.,* 2006.[46]

Entrada	Composto	Porcentagem (%)
1	Óxido de rosa	0,5
2	Isomentona	5,6
3	Linalol	2,7
4	Guaia-6,9-dieno	5,9
5	Citronelil	13,2
6	Germacreno	2,4
7	Geranil	5,5
8	Citronelol	26,9
9	Geraniol	8,1
10	Geranil tiglato	3,3
11	2-Feniletil tiglato	1,8

Já a ressonância magnética nuclear de carbono – 13 é muito utilizada na elucidação estrutural de compostos orgânicos. Geralmente, é aplicada para substâncias puras, mas os óleos essenciais podem também ser analisados diretamente, após diluição em solvente deuterado. Para a análise de misturas, é recomendável usar um aparelho de RMN de aproximadamente 75 MHz.[47] Com um pouco de experiência e dados da literatura ou padrões de comparação, pode-se identificar os compostos principais, inclusive diferenciando os estereoisômeros.[45, 47]

O conteúdo de ascaridol e de isoascaridol (Figura 24), constituintes de óleos essenciais comerciais de erva de santa maria (*Chenopodium ambrosioides*) foram determinados por análise de RMN de ^{13}C. O uso desta técnica foi essencial já que o ascaridol se transforma em isoascaridol após isomerização térmica parcial e, portanto, a quantidade de ascaridol é subestimada por cromatografia gasosa.[48] Outro exemplo é o de Formacek e Kebeczka (2002), que conseguiram identificar e quantificar os constituintes de uma mistura de limoneno, linalol e α-pineno (Figura 24) usando RMN de ^{13}C foram realizadas eficientemente (erros relativos inferiores a 5%).[45]

A espectroscopia de RMN é uma técnica promissora para controle de qualidade de óleos essenciais já que os produtos comerciais são avaliados em grandes quantidades. Normalmente seus preços são associados às porcentagens de um ou mais componentes majoritários sempre presentes em elevadas concentrações. Assim, mesmo a técnica de RMN sendo menos sensível do que GC-EM, isso não seria um problema. Por exemplo, os óleos essenciais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) para fins de fitoterapia devem conter, pelo menos, 60% de citral.[49] Já óleo essencial de eucalipto (*Eucalyptus*) para fins medicinais deve conter pelo menos 70% de eucaliptol (Figura 24).[1]

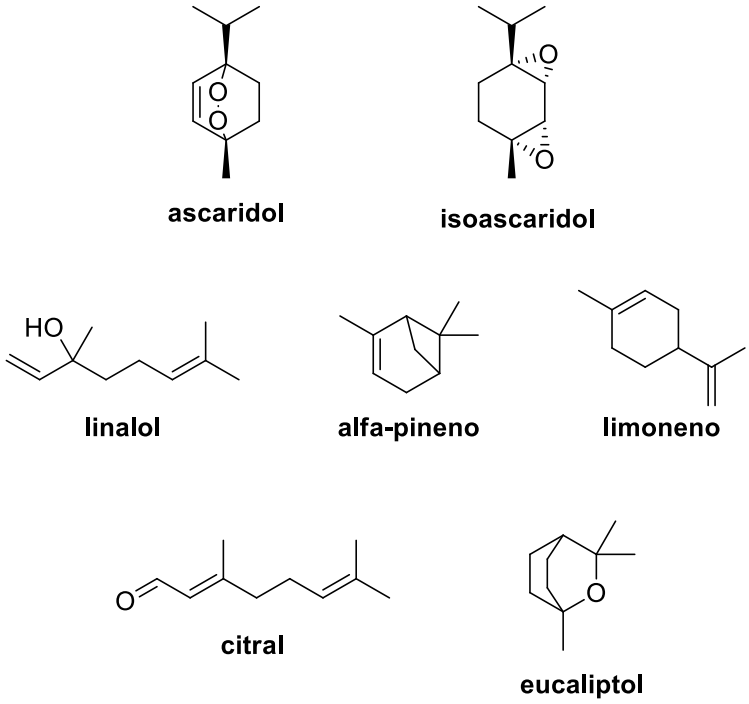


Figura 24. Estrutura química de alguns terpenos presentes em óleos essenciais.

A principal vantagem da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para análise quantitativa (RMNq) quando comparada às demais técnicas analíticas é o fato de ela ser uma técnica simples e rápida. Além disso, para a maioria das aplicações,

solubilidade em solvente deuterado é a única exigência para a amostra ser analisada. Além do mais, RMNq é um método que não necessita da construção de curvas analíticas e do uso de padrões internos idênticos aos analitos, tornando-a mais vantajosa quando comparada à cromatografia e a outras técnicas espectroscópicas.[50]

Alguns métodos de RMNq têm sido usados nos casos em que a cromatografia gasosa revelou ser ineficaz.[51] Isso pode ocorrer quando o componente a ser quantificado é instável a temperaturas elevadas.[48] Além disso, RMNq é uma técnica não destrutiva, seletiva, capaz de detectar simultaneamente diferentes componentes em uma mistura (desde que haja seletividade suficiente, ou seja, não ocorra sobreposição dos sinais de interesse com sinais de outros constituintes da amostra) e permite análises qualitativa e quantitativa simultâneas.[50, 51]

4.2.3 Perspectivas e inovações

A mudança global da indústria de fragrâncias para a inovação de produtos naturais, através do desenvolvimento de novas notas olfativas, métodos de extração e transparência, iniciada no início dos anos 80, alimentada principalmente pela pressão exercida pelos organismos de certificação para restringir ou mesmo proibir solventes à base de petróleo nas plantas processos de extração, para questões de saúde, segurança e ecológicas.[24] Esse movimento verde é ainda mais exacerbado pela necessidade urgente de economizar energia e usá-la com mais eficiência. A extração convencional de líquidos sólidos com solventes à base de fósseis, como hexano ou éter de petróleo, tornou-se consequentemente rapidamente obsoleta, criando espaço para tecnologias de extração mais limpas. As atividades de P&D em extração de plantas tiveram que evoluir de acordo e foram necessárias melhorias técnicas para diminuir seu impacto ambiental negativo, enquanto ainda atendiam aos desafios enfrentados pela indústria de fragrâncias. Sendo o processo de extração o estágio limitante para a renovação do setor de ingredientes para fragrâncias, desenvolvimentos e inovações se tornaram obrigatórios.[1, 12, 29]

Várias melhorias técnicas emergentes (desenvolvimentos nas técnicas de ativação, uso de novos solventes alternativos) estão ajudando a superar as limitações impostas pelas técnicas convencionais de extração e, consequentemente, novos ingredientes naturais de alta qualidade surgiram para ampliar a paleta dos perfumistas.[27]

Uma das desvantagens das técnicas convencionais está relacionada à termolabilidade dos componentes do OE que sofrem alterações químicas (hidrólise, isomerização, oxidação) devido às altas temperaturas aplicadas. A qualidade dos EOs

extraídos é, portanto, extremamente prejudicada, especialmente se o tempo de extração for longo. É importante que os métodos de extração possam manter a composição química e a proporção natural dos OE em seu estado original. As novas técnicas de extração também devem reduzir o tempo de extração, o consumo de energia, o uso de solventes e as emissões de CO_2.[2, 27, 37]

Mesmo que a hidrodestilação e a destilação a vapor possam ser vistas como técnicas ecológicas, elas na verdade não são sustentáveis devido ao alto consumo de água e energia.[27]

Da mesma forma, a extração sólido-líquido convencionalmente usada para obter extratos naturais consiste em várias operações unitárias, incluindo o pré-tratamento do material vegetal (secagem, moagem, etc.), a própria extração da matéria-prima e, finalmente, o pós-tratamento do extrato resultante (filtração, concentração etc.). Todas essas etapas únicas, e mais particularmente a extração, geralmente consomem tempo e energia, principalmente quando não são otimizadas, e induzem o consumo de quantidade de água e/ou solventes enquanto geram grande quantidade de resíduos (Figura 25).[27] Além disso, o produto resultante pode conter traços de solventes residuais à base de petróleo, contaminantes do material de partida ou compostos desnaturados devido a condições drásticas de extração, que podem prejudicar sua segurança e qualidade.[6, 27]

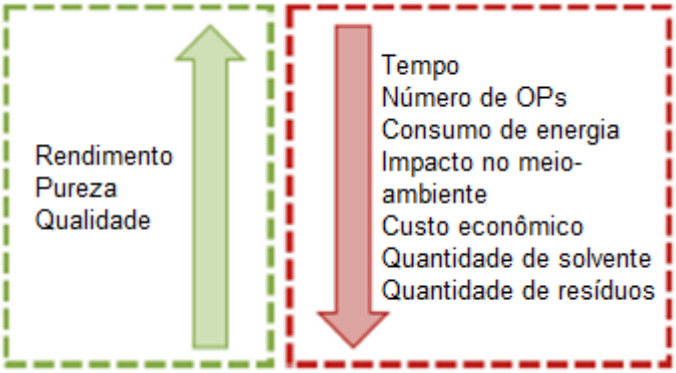


Figura 25. Efeito direto de intensificação no processo de extração sólido-líquido. Adaptado de Burger et al., 2019.[27]

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação com o meio ambiente, os consumidores estão mudando profundamente seus hábitos e analisando ativamente a qualidade dos produtos que usam diariamente. A procura consciente por ingredientes mais naturais e práticas de naturalidade, transparência, rastreabilidade, fornecimento ecológico e comércio justo em todas as categorias de mercado cresceu efetivamente. Os

consumidores estão particularmente interessados em saber se as empresas estão usando métodos compatíveis com os princípios ecológicos para produzir os ingredientes que entram nos produtos que usam diariamente.[6, 27]

Nesta busca global por um futuro sustentável e verde, em que a preocupação não apenas com a saúde e bem-estar, mas também com o meio-ambiente e o que produzimos vêm crescendo, os perfumes não são exceção. O tema sustentabilidade é, atualmente, uma das preocupações centrais da indústria de fragrâncias, exigida, assim como outros setores industriais, a fornecer soluções tangíveis para mitigar sua pegada ambiental.[5, 6, 8, 28] Nesse contexto, a inovação é obrigatória para aumentar a eficácia da extração e obter extratos mais seguros, de maior qualidade, reduzindo o número de operações unitárias e, posteriormente, reduzindo os custos econômicos e ecológicos (consumo de energia e solvente, resíduos gerados).

5. CONCLUSÃO PARCIAL

O estudo realizado neste trabalho demonstrou que as plantas aromáticas e/ou diversos frutos possuem óleo essencial em sua composição e que este óleo é utilizado desde os primórdios da humanidade para diversas finalidades como aromatizante, saborizante e para fins medicinais. Devido a sua vasta aplicação e a grande biodiversidade mundial existem diversos tipos de óleos essenciais disponíveis e cada um deles possui uma finalidade diferente, o que os torna tão interessante do ponto de vista comercial.

O que garante que o óleo essencial seja um composto líquido, odorífero e volátil é a composição química deste óleo que é formado por inúmeras substâncias voláteis pertencentes, na sua maioria, a classe dos terpenos que apresentam várias funções orgânicas, tais como álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres, fenóis e hidrocarbonetos.

O Brasil se destaca na produção de óleos essenciais, sendo líder na produção mundial de óleos essenciais de frutas cítricas, obtidos pela prensagem da casca destas. Contudo mesmo sendo um grande exportador de óleo essencial de frutas cítricas, o Brasil investe pouco em pesquisas e no desenvolvimento de tecnologias voltadas para a extração dos óleos essenciais, apesar da imensa quantidade de plantas aromáticas que existem nos solos brasileiros e da grande possibilidade de poder extrair o óleo essencial das mesmas utilizando outros métodos.

Atualmente existem diversos métodos de extração destes óleos essenciais, o critério de escolha deste método varia de acordo com algumas características presentes na planta como a quantidade disponível de óleo e a sua localização. As operações unitárias realizadas para separar este composto da planta variam em absorção, destilação, difusão, prensagem entre outras. Existem dois métodos de separação que utilizam a destilação para extrair o óleo essencial são eles: a destilação por arraste a vapor d'água que se dá através de duas operações unitárias, a vaporização e a condensação que liberam os compostos voláteis das plantas. A hidrodestilação que utiliza os mesmos métodos de separação que a destilação por arraste a vapor, o que os diferenciam é que na hidrodestilação o material está submerso em água. A Extração com solvente feita através de solventes polar ou apolar, na maioria das vezes a acetona. A prensagem ou método de expressão utiliza prensas hidráulicas para obter estes óleos essências das cascas de frutas cítricas, este método amassa o fruto que produz suco e óleo essencial que posteriormente são separados por jato d'água. Os métodos de

extração dos óleos essenciais variam de processos mais simples até processos mais complexos, o que possibilita a extração do óleo essencial de inúmeros tipos de plantas.

REFERÊNCIAS.

1. Bizzo, H. R.; Hovell, A. M. C.; Rezende, C. M., Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova* **2009,** *32*, 588-594.

2. Asbahani, A. E.; Miladi, K.; Badri, W.; Sala, M.; Addi, E. H. A.; Casabianca, H.; Mousadik, A. E.; Hartmann, D.; Jilale, A.; Renaud, F. N. R.; Elaissari, A., Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics* **2015,** *483* (1), 220-243.

3. Jacob, R. G.; Oliveira, D. H.; Dias, I. F. C.; Schumacher, R. F.; Savegnago; L., Óleos Essenciais como Matéria-Prima Sustentável para o Preparo de Produtos com Maior Valor Agregado. *Revista Virtual de Química* **2017,** *9* (1), 294-316.

4. Bousbia, N.; Abert Vian, M.; Ferhat, M. A.; Petitcolas, E.; Meklati, B. Y.; Chemat, F., Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry* **2009,** *114* (1), 355-362.

5. Belwal, T.; Chemat, F.; Venskutonis, P. R.; Cravotto, G.; Jaiswal, D. K.; Bhatt, I. D.; Devkota, H. P.; Luo, Z., Recent advances in scaling-up of non-conventional extraction techniques: Learning from successes and failures. *Trends in Analytical Chemistry* **2020,** *127*, 115895.

6. Chemat, F.; Abert Vian, M.; Ravi, H. K.; Khadhraoui, B.; Hilali, S.; Perino, S.; Fabiano Tixier, A.-S., Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. *Molecules* **2019,** *24* (16).

7. Saleh, H. E.-D.; Koller, M., *Green Chemistry*. 1ª ed. **InTech Open Access publisher**, 2018.

8. Chemat, F.; Abert-Vian, M.; Fabiano-Tixier, A. S.; Strube, J.; Uhlenbrock, L.; Gunjevic, V.; Cravotto, G., Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges. *Trends in Analytical Chemistry* **2019,** *118*, 248-263.

9. Kumar, S. P. J.; Prasad, S. R.; Banerjee, R.; Agarwal, D. K.; Kulkarni, K. S.; Ramesh, K. V., Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal* **2017,** *11* (1), 9.

10. Singh Chouhan, K. B.; Tandey, R.; Sen, K. K.; Mehta, R.; Mandal, V., Critical analysis of microwave hydrodiffusion and gravity as a green tool for extraction of essential oils: Time to replace traditional distillation. *Trends in Food Science & Technology* **2019,** *92*, 12-21.

11. Souza, M. T. d.; Silva, M. D. d.; Carvalho, R. d., Integrative review: what is it? How to do it? *Einstein (São Paulo)* **2010,** *8*, 102-106.

12. Biasi, L. A.; Deschamps, C., *Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial*. **Layer Studio Gráfico e Editora Ltda**, 2009.

13. Felipe, L. O.; Bicas, J. L., Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. *Química Nova na Escola* **2017,** *39* (2), 120-130.

14. Boelens, M. H.; Bacis, H. *VCF 2000 - Volatile Compounds in Food Database.* <http://www.leffingwell.com/bacis1.htm> (Acesso em 30/07/2020).

15. Başer, K. H. C.; Demirci, F., Berger , R. G., *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability.* 1ª ed. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 2007.

16. Oliveira, A. R. M. F. d.; Jezler, C. N.; Oliveira, R. A.; Costa, L. C. d. B., Influência da idade da planta na produção de óleo essencial de alevante. *Revista Ceres* **2012,** *59*, 241-245.

17. Costa, A. F., *Farmacognosia*. **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1982.

18. Guenther, E., *The Essential Oils - History - Origin in Plants - Production - Analysis*. **Read Books Limited**, 2014.

19. SANTOS, A. d. S., *Óleos essenciais: uma abordagem econômica e industrial.* **Inter ciências**, 2011.

20. Aromatherapists, I. F. o. *Aromatherapy*. < https://ifaroma.org/en_GB/home> (Acesso em 30/07/2020).

21. Research, G. V. *Essential Oils Market Size, Share, Analysis Report, 2020-2027*; **Grand View Research.** 2020. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/essential-oils-market> Acesso em 30/07/2020.

22. Nations, U., International Trade Statistics Database. **UN Comtrade.** 2020. <https://comtrade.un.org/> Acesso em 30/07/2020.

23. Ltd., W. R. A. M. P., Market share of essential oils worldwide. **Market Research Future.** 2016. <https://www.marketresearchfuture.com/> Acesso em 05/08/2020.

24. Biasi, L. A.; Deschamps, C. *Plantas aromáticas : do cultivo à produção de óleo essencial*. **Layer Studio Gráfico e Editora Ltda.** 2009.

25. Lapkin, A. A.; Plucinski, P. K.; Cutler, M., Comparative assessment of technologies for extraction of artemisinin. *Journal of Natural Products* **2006,** *69* (11), 1653-64.

26. Filly, A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Louis, C.; Fernandez, X.; Chemat, F., Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers. *Comptes Rendus Chimie* **2016,** *19* (6), 707-717.

27. Burger, P.; Plainfossé, H.; Brochet, X.; Chemat, F.; Fernandez, X., Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History Overview and Future Trends. *Chemistry & Biodiversity* **2019,** *16* (10), e1900424.

28. Cvjetko Bubalo, M.; Vidović, S.; Radojčić Redovniković, I.; Jokić, S., New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. *Food and Bioproducts Processing* **2018,** *109*, 52-73.

29. Roohinejad, S.; Koubaa, M.; Barba, F. J.; Leong, S. Y.; Khelfa, A.; Greiner, R.; Chemat, F., *Extraction Methods of Essential Oils From Herbs and Spices - Essential Oils in Food Processing*. **John Wiley & Sons Ltd.** 2017.

30. Dangkulwanich, M.; Charaslertrangsi, T., Hydrodistillation and antimicrobial properties of lemongrass oil (Cymbopogon citratus, Stapf): An undergraduate laboratory exercise bridging chemistry and microbiology. *Journal of Food Science Education* **2020,** *19* (2), 41-48.

31. Medicinais, N. d. P. Aparelho de Clevenger. <http://www.neplame.univasf.edu.br/> (Acesso em 02/05/2020).

32. Wei, D.; Cheng, G.; Huang, K.; Fang, J.; Yan, B., Hydrodistillation condition adjustment for different material particle sizes: a method to increase batch-to-batch quality consistency. *International Journal of Food Science & Technology* **2018,** *53* (5), 1140-1148.

33. Safayhi, H.; Sabieraj, J.; Sailer, E. R.; Ammon, H. P., Chamazulene: an antioxidant-type inhibitor of leukotriene B4 formation. *Planta Medica* **1994,** *60* (5), 410-3.

34. King, A.; Richard Dickinson, J., Biotransformation of monoterpene alcohols by Saccharomyces cerevisiae, Torulaspora delbrueckii and Kluyveromyces lactis. *Yeast* **2000,** *16* (6), 499-506.

35. Waheed, A.; Akram, S.; Ashraf, R.; Mushtaq, M.; Adnan, A., Kinetic model and optimization for enzyme-assisted hydrodistillation of d-limonene-rich essential oil from orange peel. *Flavour and Fragrance Journal* **2020,** *35* (5), 561-569.

36. Ferhat, M. A.; Meklati, B. Y.; Chemat, F., Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and Fragrance Journal* **2007,** *22* (6), 494-504.

37. Tranchida, P. Q.; Bonaccorsi, I.; Dugo, P.; Mondello, L.; Dugo, G., Analysis of Citrus essential oils: state of the art and future perspectives. A review. *Flavour and Fragrance Journal* **2012,** *27* (2), 98-123.

38. Guneser, B. A.; Yilmaz, E., Bioactives, Aromatics and Sensory Properties of Cold-Pressed and Hexane-Extracted Lemon (Citrus Limon L.) Seed Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2017,** *94* (5), 723-731.

39. Zaaboul, F.; Raza, H.; Chen, C.; Liu, Y., Characterization of Peanut Oil Bodies Integral Proteins, Lipids, and Their Associated Phytochemicals. *Journal of Food Science* **2018,** *83* (1), 93-100.

40. Yılmaz, E.; Sevgi Arsunar, E.; Aydeniz, B.; Güneşer, O., Cold pressed capia pepperseed (Capsicum Annuum L.) oils: Composition, aroma, and sensory properties. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2015,** *117* (7), 1016-1026.

41. Dupuy, A.; Athes, V.; Schenk, J.; Jenelten, U.; Souchon, I., Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor: potential and limitations. *Flavour and Fragrance Journal* **2011,** *26* (3), 192-203.

42. Cu, J.-Q.; Perineau, F.; Deltnas, M.; Gaset, A., Comparison of the chemical composition of carrot seed essential oil extracted by different solvents. *Flavour and Fragrance Journal* **1989,** *4* (4), 225-231.

43. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., *Organic chemistry*. 10ª ed. **John Wiley & Sons: Hoboken**, 2011.

44. Bruneton, J.; Hatton, C. K., *Pharmacognosy, phytochemistry, medicinal plants*. 2ª ed. **Technique & Documentation Intercept: Paris Andover**, 1999.

45. Kubeczka, K. H.; Formáček, V., *Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy*. 2ª ed. **Wiley: Chichester**, 2002.

46. Gomes, P. B.; a, V. G. M.; Rodrigues, A. E. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 50-60.

47. Jeremy K. M. Sanders, Edwin C. Constable, Brian K. *Modern NMR Spectroscopy. A Workbook of Chemical Problems*. **Oxford University Press**, 1991.

48. Cavalli, J. F.; Tomi, F.; Bernardini, A. F.; Casanova, J., Combined analysis of the essential oil of Chenopodium ambrosioides by GC, GC-MS and 13C-NMR spectroscopy: quantitative determination of ascaridole, a heat-sensitive compound. *Phytochemical Analysis* **2004,** *15* (5), 275-9.

49. Barbosa, L. C.; Pereira, U. A.; Martinazzo, A. P.; Maltha, C. R.; Teixeira, R. R.; Melo, E. e. C., Evaluation of the chemical composition of Brazilian commercial Cymbopogon citratus (D.C.) stapf samples. *Molecules* **2008,** *13* (8), 1864-74.

50. Forshed, J.; Erlandsson, B.; Jacobsson, S., Quantification of aldehyde impurities in poloxamer by 1H NMR spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2005,** *552*, 160-165.

51. Pauli, G. F.; Gödecke, T.; Jaki, B. U.; Lankin, D. C., Quantitative 1H NMR. Development and Potential of an Analytical Method: An Update. *Journal of Natural Products* **2012,** *75* (4), 834-851.