

EXTRAÇÃO E ESTUDO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DA SEMENTE DA ANDIROBA

Lucília H. Castro¹, Olivia P. Santos¹, Rosa Maria Biaggio², Milton Beltrame Jr.³

¹Univap / Lab. Síntese Orgânica - IP&D – Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12.244-000, SJC-SP, luciliahcastro@yahoo.com.br

²UNICAMP Inst. de Química/ Lab. Síntese Orgânica - IP&D – Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12.244-000, SJC-SP, fbiaggio@uol.com.br

³Univap / Lab. Síntese Orgânica - IP&D – Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12.244-000, SJC-SP, beltrame@univap.br

Resumo- A andiroba (*Carapa guianensis* Aublet.), da família botânica Meliaceae, pode ser encontrada no Brasil em toda a bacia Amazônica, preferencialmente nas várzeas e áreas alagáveis, mas também são encontradas em locais bem drenados de terra firme. É uma árvore de grande porte, com flores brancas, frutos redondos, folhas grandes e escuras e sementes grandes e angulares. Uma árvore de andiroba pode produzir de 180 a 200Kg de sementes por ano. As sementes de andiroba possui aproximadamente 60% de sua massa em óleo. A andiroba é composta basicamente por glicerídeos do ácido esteárico, palmítico e oléico. Possui propriedades anti-sépticas, anti-inflamatórias, antiparasíticas, emolientes, cicatrizantes e inseticidas. Nessa trabalho avaliamos as características físico-químicas, as cadeias graxas e pesquisamos a presença de fito-ingredientes (material insaponificável) através da análise de espectros de massa obtidos do CG-MS, das sementes da Andiroba.

Palavras-chave: andiroba, óleos essenciais, fito-ingredientes

Área do Conhecimento: Ciências exatas e da terra

Introdução

A andiroba (*Carapa guianensis* Aublet.), pertence a família botânica Meliaceae (BOUFLEUER, 2004). No Brasil, pode ser encontrada em toda a bacia Amazônica, preferencialmente nas várzeas e áreas alagáveis (FERRAZ *et al*, 2003), mas também são encontradas em locais bem drenados de terra firme (RAPOSO *et al*, 2003).

Uma árvore de andiroba pode produzir de 180 a 200Kg de sementes/ano que contem aproximadamente 60% do óleo em massa (SILVA, 2005). Estima-se que o Brasil consome cerca de 30 mil litros de óleo por ano e exporta anualmente, em média, 450 mil litros desse óleo (NEVES, 2004). É uma árvore de grande porte, podendo atingir até 30 metros de altura (FERRAZ, 2004), com flores brancas, frutos redondos, folhas grandes e escuras e sementes grandes e angulares (ORELLANA *et al*, 2004). A floração ocorre entre dezembro e março, a frutificação de março a maio e a queda das sementes de abril a julho (FERRAZ *et al*, 2003).

A andiroba é composta basicamente por glicerídeos do ácido esteárico, palmítico e oléico (ORELLANA *et al*, 2004). É muito utilizado na medicina doméstica, para fricção sobre tecidos inflamados, contra a artrite, no tratamento do cancer de útero e distensões musculares (ORELLANA *et al*, 2004; BOUFLEUER, 2004). Segundo BOUFLEUER (2004) e NEVES (2004) o

óleo da andiroba misturado com o corante de urucum (*Bixa orellana* L.) é usado pelos indígenas por apresentar ação repelente contra insetos. Possui propriedades anti-sépticas, anti-inflamatórias, antiparasíticas, emolientes, cicatrizantes e inseticidas (SILVA, 2005; BOUFLEUER, 2004; FERRAZ, 2004, ORELLANA *et al*, 2004).

O presente trabalho visa avaliar as características físico-químicas, as cadeias graxas e pesquisar a presença de fito-ingredientes (material insaponificável) através da análise de espectros de massa obtidos do CG-MS, da Andiroba.

Materiais e Métodos

A concentração das amostras foi realizada no rotavapor Büchi modelo R-114 acoplado a um sistema de aquecimento de água Büchi Waterbath B-480 e a um sistema de vácuo Büchi B-169 Vaccum-System. Os insaponificáveis (fito-ingredientes) são injetados em um CG-MS e os espectros de massa analisados. Os espectros de massas, por impacto eletrônico(IE), foram obtidos a 70 eV, por inserção da amostra através de cromatografo gasoso, modelo Agilent 6890 series, em um equipamento CG-MS modelo Agilent 5973_ Mass Selective Detector. Nas análises por cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas placas de sílica gel 60 F₂₅₄, com 0,25

mm de espessura, sobre suporte de vidro ou alumínio. As placas de CCD foram observadas em câmara com lâmpada ultravioleta ($\lambda_{\max}=254$ e 365 nm) e em seguida reveladas com a solução de vanilina (1 % em etanol) e ácido sulfúrico (5 % em etanol).

Índice de acidez:

Em um erlenmeyer foi pesado 5g da andiroba e em seguida esta foi dissolvida com 50 mL de álcool etílico. A mistura foi aquecida para que ocorresse a sua solubilização total. Depois que a mistura foi homogeneizada foram adicionadas 5 gotas do indicador fenolftaleína e, sob constante agitação, fez-se a titulação usando como padrão uma solução de KOH 0,5002 mol/L.

Os resultados do índice acidez de foram obtidos usando a fórmula abaixo:

$$A = \frac{V \times f \times N \times 56,1}{m}$$

Sendo:

A= índice de acidez

N= normalidade do titulante

V= volume gasto

F= fator de correção

m=massa da amostra

Índice de saponificação

Para o índice de saponificação (S) foi necessário fazer duas provas, sendo uma prova branca (com todos os reagentes, menos a amostra). Num erlenmeyer de 250 mL pesou-se 10g da amostra, e adicionou-se 25 mL da solução de KOH alcoólico 0,5 mol/L com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Para se evitar uma ebulição tumultuosa durante o aquecimento foram acrescentadas bolinhas de vidro. A solução foi refluxada com a ajuda de uma chapa elétrica de aquecimento durante uma hora. Enxaguou-se com 10 mL de álcool etílico o sistema com a solução e adicionou-se 6 gotas de fenolftaleína. Ainda quente a solução foi titulada usando uma solução padrão de HCl 0,5021 mol/L. Voltou o erlenmeyer para o refluxo e retirou-o após fervura e uma nova titulação foi executada, ainda a quente.

Os resultados do índice de saponificação foram obtidos usando a fórmula abaixo:

$$S = \frac{(B-R) \times f \times 28,05}{M}$$

Sendo:

S= índice de saponificação

B= volume de HCl 0,5021 mol/L gasto na prova branca (mL)

R= volume de HCl 0,5021 mol/L gasto na prova real (mL)

M= massa da amostra

f= fator de correção do HCl 0,5021 mol/L

Índice de Iodo

Em um frasco de iodo de 500 mL foi adicionado 50 mL de clorofórmio e 5g da amostra, sob agitação constante até a formação de uma solução. Adicionou-se, então, 25 mL da solução de Wijs 0,2 mol/L. O frasco foi tampado e agitado suavemente até homogeneização da amostra. A solução ficou no escuro por 1 hora e a temperatura foi mantida entre 20 °C a 25 °C. Em seguida, a amostra foi retirada do escuro e 20 mL de solução de iodeto de potássio a 10% foi adicionado. A mistura foi deixada reagindo até que os vapores de iodo cessassem. Após isso foi acrescentado 100 mL de água. Durante o procedimento todo, agitou-se constante e suavemente em círculo a solução. A titulação foi realizada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L, com agitação constante. Quando a solução ficou mais clara adicionou-se 1 mL de solução de amido deixando o meio com coloração azul. Outra titulação, gota a gota, sob constante agitação foi realizada até o desaparecimento da cor azul. A prova branca foi feita em paralelo.

Os resultados do índice de iodo foram obtidos usando a fórmula abaixo:

$$I = \frac{(B-A) \times f \times 1,269}{M}$$

Sendo:

I = Índice de Iodo (centigramas de iodo absorvidos por gramas da amostra = % de iodo absorvido)

B= volume de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L gastos na prova branca (mL).

A= volume de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L gastos com a amostra (mL).

F= fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L

M= massa da amostra (g)

Insaponificáveis

Para a realização da saponificação, pesou-se 100g da andiroba em um balão de fundo redondo de 1000 mL e adicionou-se 400 mL de KOH 1 mol/L em etanol. Acoplou-se o balão ao condensador, o qual foi montado sobre o banho de silicone a uma temperatura de 110°C. Refluxou-se por 2 horas. Após esse período adicionou-se 200 mL de KOH 2 mol/L em etanol. Refluxou-se por mais 3 horas. A solução obtida foi transferida para um funil de separação de 1000 mL onde foi feita a partição por solvente com 300 mL éter etílico. A

separação das fases foi feita e os materiais insaponificáveis ficaram retidos na fase orgânica e o sabão solubilizou-se na fase aquosa. A fase orgânica foi concentrada por rotaevaporação à pressão reduzida. Logo após, foram realizadas as análises por cromatografia em camada delgada (CCD) e pelo CG-MS.

Os resultados dos insaponificáveis foram obtidos usando a fórmula abaixo:

$$i = \frac{PI \times 100}{m}$$

Sendo:

i = porcentagem dos insaponificáveis(%)

PI = peso dos insaponificáveis(g)

m = peso da amostra(g)

Índice de peróxido

Em um frasco iodométrico de 250 mL pesou-se 3g da amostra de andiroba e adicionou-se 50 mL da solução de ácido acético e clorofórmio (4:3 respectivamente), tampou-se o frasco e a solução foi agitada para melhor dissolução. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio agitou-se o frasco e depois a solução ficou em repouso no escuro por 15 minutos. Adicionou-se 30 mL de água destilada. A titulação foi realizada com o titulante de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L o qual foi adicionado gradualmente com agitação constante até que a cor amarela do iodo desaparecesse por completo. Adicionou-se 0,5 mL da solução de amido solúvel (a solução ficou azul) e continuou-se a titulação com agitação constante até que a cor azul desaparecesse novamente. A prova branca foi feita em paralelo.

Os resultados do índice de peróxido foram obtidos usando a fórmula abaixo:

$$P = \frac{(V_a - V_b) \times f_c \times 10}{M}$$

Sendo:

P = índice de peróxidos

V_a= volume do tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L gastos na titulação da amostra em mL.

V_b= volume de tiosulfato de sódio 0,1028 mol/L gastos na titulação do branco, em mL.

m_a= massa da amostra, em g.

f_c= fator de correção do tiosulfato de sódio de sódio 0,1028 mol/L

Resultados

Tabela 1 - Características físico-químicas da Andiroba

Item	Andiroba
Aspecto a 25°C	Líquido
Cor	Castanho
Índice de acidez (mgKOH/g)	60
Índice de saponificação (mgKOH/g)	195
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	72,5
Teor de insaponificáveis (%)	2
Índice de peróxido (meq/Kg)	10

Tabela 2 - Distribuição Graxa da Andiroba.

Distribuição Graxa	Andiroba
Teor de ácido mirístico C14(%)	0,5
Teor de ácido palmítico C16(%)	30
Teor de ácido esteárico C18(%)	7,5
Teor de ácido oléico (C18:1,%)	52
Teor de ácido linoleico C18:2(%)	9,5
Teor de ácido linolênico C18:3(%)	0,5

Discussão

Pode ser observado na Tabela 2 que a maior porcentagem de ácido graxo na Andiroba é de ácido oléico com 52%.

O ácido oléico é um ácido graxo essencial (omega 9), o qual participa do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios. É muito utilizado como aditivo em base de sabões e sabonetes, para dar lubrificidade e emoliência. É muito empregado em cremes e emulsões cosméticas pelas suas propriedades emolientes e para recompor a oleosidade em peles ressecadas e com problemas

de escamação. É usado também em bronzeadores, produtos solares e pós solares devido a sua capacidade de proteção e regeneração da pele de danos e queimaduras causados pelos raios solares (ROCHA *et al*).

Conclusão

O conhecimento das propriedades físico-químicas, como o índice de acidez e principalmente a distribuição graxa do óleo de andiroba é muito importante para o direcionamento na aplicação do mesmo, por exemplo, na indústria cosmética como emoliente. O teor e a composição dos insaponificáveis presentes no óleo podem servir como marcadores químicos e atestar o grau de pureza dos óleos de andiroba comercializados. Além disso, podem principalmente viabilizar a sua aplicação na indústria farmacêutica e/ou cosmética, possibilitando a comprovação de benefícios.

Referências

- BOUFLEUER, N. T. Aspectos ecológicos da Andiroba (*Carapa guianensis* Aublet., Meliaceae), visando o seu manejo e conservação. 2004. 86f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Manejo dos Recursos Naturais) – Universidade Federal do Acre-Rio Branco, 2004. Disponível em: http://www.ufac.br/ensino/mestrado/mest_ecologia/dissertacoes/NeuzaTeresinhaBoufleuer.pdf. Acesso em 22 de junho de 2007.
- FERRAZ, I. D. K. Andirobinha *Carapa procera* D.C. Informativo Técnico Rede de Sementes da Amazônia, n.2, 2004. Disponível em: ftp://ftp.inpa.gov.br/pub/documentos/sementes/iT/2_Andirobinha.pdf. Acesso em 17 de julho de 2007.
- FERRAZ, I. D. K; CAMARGO, J. L. C; SAMPAIO, P. T. B. Manual de sementes da Amazônia. Fascículo 1. 2003. Disponível em: ftp://ftp.inpa.gov.br/pub/documentos/sementes/manuais/fasciculo1_carapa.pdf. Acesso em 25 de junho de 2007.
- NEVES, O. S. C; BENEDITO, D. S; MACHADO, R. V; CARVALHO, J. G. Crescimento, produção de matéria seca e acúmulo de N, P, K, Ca, Mg e S na parte aérea de mudas de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) cultivadas em solos de várzeas, em função de diferentes doses de fósforo. **Árvore**, V.28, n.3, p.343-349, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rarv/v28n3/21600.pdf>. Acesso em 19 de julho de 2007.
- ORELLANA, B. J. P; KOBAYASHI, E. S; LOURENÇO, G. M. Terapia alternativa através do uso da andiroba. **Lato & Sensu**, V. 5, n.1, p.136-141, 2004. Disponível em: http://www.nead.unama.br/site/bibdigital/pdf/artigos_revistas/189.pdf. Acesso em 20 de junho de 2007.
- RAPOSO, A; SILVA, J. M. M; SOUSA, J. A. Estudos fenológicos de andiroba (*Carapa guianensis*) no município de Rio Branco. 2003. Disponível em: http://adaltech.com.br/evento/museugoeldi/resumo_shtm/resumos/R0437-1.htm. Acesso em 27 de junho de 2007.
- ROCHA, D. B; DELGADO, P; AUGUSTO, E. Ácido Oléico. Disponível em <http://www.aboissa.com.br/homecare/tacidooleico.htm>. Acesso em 26 de junho de 2007.
- SILVA, C. L. M. Obtenção de esteres etílicos apartir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em química orgânica)-Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha67381.htm>. Acesso em 28 de junho de 2007.