

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química

DIFERENTES FORMAS DE OBTENÇÃO DO GERANIOL

Giovanni Catossi Mandarino

São Carlos
Fevereiro/2025

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química

Giovanni Catossi Mandarino

DIFERENTES FORMAS DE OBTENÇÃO DO GERANIOL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Samuel Schwab

São Carlos
Fevereiro/2025



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 4/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

GIOVANNI CATOSI MANDARINO

DIFERENTES FORMAS DE OBTENÇÃO DO GERANIOL

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 10 de fevereiro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Ricardo Samuel Schwab
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Felipe Christoff Wouters
Membro da Banca 2	MSc. Danilo Forti Carvalho de Benedicto



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 11/02/2025, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1742329** e o código CRC **204A6DFC**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1742329

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

RESUMO

Os óleos essenciais são uma mistura de moléculas voláteis e lipofílicas, encontradas em plantas. Essas substâncias são amplamente utilizadas nos setores cosméticos e farmacêutico devido às suas propriedades específicas, desempenham um papel histórico e essencial no mercado de fragrâncias e perfumes, graças aos seus aromas característicos. Essa relevância é confirmada pelo constante crescimento do faturamento no setor brasileiro de higiene pessoal e limpeza. Um exemplo é o geraniol, um álcool acíclico monoterpênico, encontrado em folhas de rosas e que possui uma leve nota floral da rosa. Dentre os diferentes métodos de extração existentes, somente a extração por arraste à vapor permite a obtenção de rendimentos satisfatórios para o geraniol. No entanto, devido à crescente demanda por óleos essenciais, a extração exclusivamente a partir de fontes naturais tornou-se insuficiente para atender a demanda global de mercado, o que de certa forma contribuiu para o desenvolvimento de metodologias sintéticas mais eficientes para a obtenção dessas moléculas. Dessa forma, o geraniol pode ser obtido em 4 etapas reacionais a partir do β -pineno ou a partir do citral, através de uma reação de redução do grupo aldeído. Além destes métodos, é possível obter o geraniol a partir de rotas biossintéticas, replicando o que ocorre nas plantas, tendo como base a via do mevalonato.

PALAVRAS-CHAVE: Geraniol; Métodos de Extração; Óleo essencial; Citral; β -pineno;

ABSTRACT

Essential oils are a mixture of volatile and lipophilic molecules found in plants. These substances are widely used in the cosmetic and pharmaceutical industries due to their specific properties. Thanks to their characteristic aromas, they play a historical and essential role in the fragrance and perfume market. This relevance is confirmed by the constant growth in revenue within Brazil's personal hygiene and cleaning sector. One example is geraniol, an acyclic monoterpene alcohol found in rose leaves, which has a light floral rose note. Among the various existing extraction methods, only steam distillation allows for satisfactory yields of geraniol. However, due to the increasing demand for essential oils, extraction exclusively from natural sources has become insufficient to meet global market needs. This, in turn, has contributed to the development of more efficient synthetic methodologies for obtaining these molecules. Thus, geraniol can be synthesized in four reaction steps from β -pinene or obtained from citral through the reduction of the aldehyde group. Additionally, geraniol can be produced through biosynthetic pathways based on the mevalonate pathway, replicating the natural process that occurs in plants.

KEYWORDS: Geraniol; Extraction Methods; Essential Oil; Citral; β -Pinene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dados do ingrediente natural Rose Essential™. Fonte: INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES, 2024.....	14
Figura 2. Estrutura molecular do Geraniol.	15
Figura 3. Diagrama esquemático de um sistema de extração por hidrodestilação. Fonte: KATEKAR, 2023.....	16
Figura 4. Diagrama esquemático de um sistema de extração por arraste à vapor. Fonte: MACHADO, 2022.....	18
Figura 5. (a) Diagrama esquemático de um sistema de extração por solvente orgânico por Soxhlet (SP LABOR, 2024). (b) Diagrama esquemático de um sistema de rotaevaporação. Fonte: BUCHI, 2024.....	19
Figura 6. Diagrama esquemático da extração por prensagem a frio. Fonte: BOTANIC INNOVATIONS, 2024.....	21
Figura 7. Diagrama de fases típico de uma substância pura. Fonte: MÜHLEN, C.; LANÇAS, F.; 2004.....	22
Figura 8. Exemplo de um equipamento empregado na extração com fluido supercrítico. Fonte: BORISBANG INDUSTRIAL TECHNOLOGY, 2024.....	24
Figura 9: Esquema da planta química de hidrogenação do citral. Fonte : RACHWALIK, R. et al. 2018.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de compostos monoterpênicos e suas propriedades organolépticas. Fonte: INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES, 2024.....13

Tabela 2: Propriedades críticas de substâncias empregadas como solventes em processos de extração supercrítica. Fonte: Adaptado de LIDE, 1997.....23

LISTA DE ESQUEMAS REACIONAIS

Esquema 1: Pirólise do β -pineno.....	25
Esquema 2: Hidrocloração do mirceno.....	26
Esquema 3: Formação do acetato de geranila a partir do cloreto de geranila e acetato de sódio.....	26
Esquema 4: Hidrólise do acetato de geranila, resultando no geraniol.....	27
Esquema 5: Rota sintética do geraniol a partir do β -pineno. Fonte: BAILÓN et al. 2013.....	28
Esquema 6: Diagrama esquemático do processo de hidrogenação da molécula de citral.....	30
Esquema 7: Esquema reacional da rota do mevalonato. Fonte : JENNIFER, G., et al. 2008.....	33

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. FORMAS DE OBTENÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS.....	16
2.1. EXTRAÇÃO.....	16
2.1.1. Hidrodestilação	16
2.1.2. Arraste à vapor	17
2.1.3. Solvente Orgânico	18
2.1.4. Prensagem a frio.....	20
2.1.5. Fluído supercrítico	21
2.1.6. Comparação entre os métodos de extração do geraniol	24
2.2. SÍNTESE DO GERANIOL A PARTIR DO β -PINENO, OBTIDO DA TEREBINTINA.....	25
2.3. ROTA SINTÉTICA DE OBTENÇÃO DO GERANIOL ATRAVÉS DO CITRAL.....	29
2.4. BIOTECNOLOGIA.....	32
3. CONCLUSÃO.....	34
4. REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM), a indústria química é dividida em duas grandes categorias. A primeira, denominada "**âmbito para uso industrial**", concentra-se na produção de insumos a partir de matérias-primas. Já a segunda, conhecida como "**âmbito para uso final**", refere-se à fabricação de produtos destinados diretamente à comercialização para o consumidor final. A de uso industrial se resume a basicamente quatro segmentos: produtos inorgânicos, produtos orgânicos, resinas e elastômeros, produtos e materiais diversos. Já a de uso final engloba as seguintes áreas: tintas, esmaltes e vernizes, fertilizantes, defensivos agrícolas, produtos de limpeza e afins, fibras artificiais e sintéticas, área farmacêutica e higiene pessoal perfumaria e cosmética (HPPC) (ABIQUM, 2022).

O mercado brasileiro do segmento químico como um todo teve um faturamento líquido de aproximadamente 187 bilhões de dólares no ano de 2022, sendo a 6ª maior economia mundial no segmento químico, atrás de China, EUA, Alemanha, Japão e Coreia do Sul, respectivamente. Sendo que os 5 maiores segmentos por faturamento são: "Produtos químicos de uso industrial" com U\$ 88,3 bilhões, o mercado do "Agronegócio" com U\$ 55 bilhões, o segmento "Farmacêutico" com U\$ 19,7 bilhões, a secção de "HPPC" com U\$ 9,5 bilhões e o mercado de "Produtos de limpeza e afins" com faturamento de U\$ 7,0 bilhões em 2022 (ABIHPEC, 2023).

Apesar do faturamento líquido de U\$ 9,5 bilhões, houve um incremento de cerca de 14,5% em relação a 2021 no segmento de HPPC, movimentando em 2022 cerca de U\$ 26,9 bilhões de dólares e gerando em torno de 5,5 milhões de empregos . Destaca-se também o mercado de produtos voltado ao público masculino como fragrâncias e desodorantes, sendo considerado como o 2º maior mercado do mundo (ABIHPEC, 2023).

A área de HPPC teve um alto crescimento durante a pandemia da COVID-19. Com a disseminação do vírus, as agências de saúde emitiram recomendações para evitar a propagação da doença, reforçando a importância da higiene pessoal. Isso gerou mudanças significativas nos hábitos diários das pessoas no mundo todo, principalmente

devido ao maior autocuidado através do uso álcool em gel e sabonetes, tanto em barra quanto líquido (ABIHPEC, 2023).

Além do segmento de HPPC, o mercado de produtos de limpeza e afins também apresentou um aumento no faturamento durante a pandemia. Devido ao crescimento do home office a relação das pessoas com suas casas também se modificou e o hábito de limpar a casa ficou mais frequente (ABIPLA, 2023).

Mesmo após o final da pandemia, a valorização da higiene se manteve. Ou seja, as pessoas continuaram a desejar produtos que trouxessem o aspecto de limpeza quando utilizado. Como por exemplo, o detergente, o limpa piso e o lava roupa e/ou amaciante, de forma que se o detergente não forme espuma ao utilizá-lo para lavar a louça, as pessoas tem a sensação de que a limpeza não esta sendo efetiva, assim como no brilho que um limpa piso proporciona após a limpeza de um piso e assim como o cheiro da roupa, se ao estender a roupa recém lavada no varal, a roupa não estiver com cheiro do amaciante, existe a concepção de que a roupa não foi bem lavada.

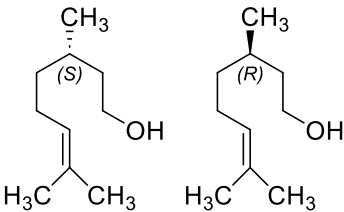
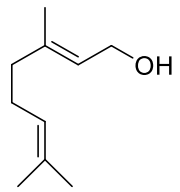
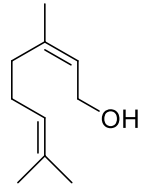
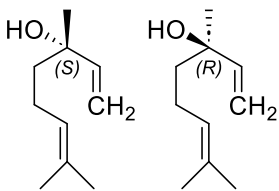
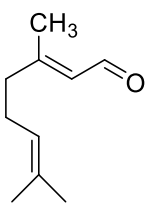
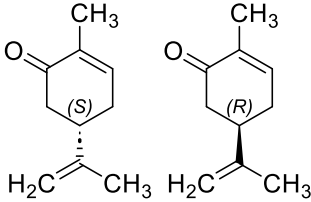
O cheiro característico destes produtos é oriundo das fragrâncias que os compõem. As fragrâncias são elaboradas a partir de uma combinação de diferentes matérias-primas, conhecidas como ingredientes de fragrância, que podem ser tanto sintéticos quanto naturais. Estes ingredientes de fragrância quando naturais são comumente conhecidos como óleos essenciais, que são um produto oriundo da extração de folhas, raízes e flores de plantas.

Os óleos essenciais consistem em uma mistura de moléculas voláteis e lipofílicas, principalmente os monoterpenos e suas variações, conforme Tabela 1. Os óleos são produzidos pelo metabolismo secundário de plantas e podem ser encontrados em suas folhas, seiva, raiz e caule, em bolsas secretoras. Normalmente apresentam odor característico que tem como função a proteção contra predadores, atração de polinizadores e inibição da germinação para proteção contra a perda d'água (Bruneton, 1991; Simões e Spitzer, 2000).

Além disso, os óleos essenciais têm sido cada vez mais utilizados em cosméticos, principalmente os mais voláteis, de baixo peso molecular, como o geraniol e o eugenol (KOKSAL et al., 2011). Além disso, também são utilizados em diferentes segmentos, como por exemplo os óleos cítricos, devido a suas atividades

características, como a atividade anticancerígena e herbicida (ABECITRUS, 2008), tem aumentado sua participação na indústria farmacêutica e no agronegócio, a fim de reduzir o uso de agroquímicos devido a contaminação dos lençóis freáticos e do solo (OOTANI, et al., 2013).

Tabela 1: Exemplos de compostos monoterpênicos e suas propriedades organolépticas. Fonte: INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES, 2024.

Composto	Estrutura	Propriedade Organolépticas
Citronelol		<p>(S) - Notas leves da folha da rosa com fundo resinoso.</p> <p>(R) - Notas doces e florais de rosa.</p>
Geraniol		Notas florais leves de rosa fresca.
Nerol		Notas doces e refrescantes de rosa cítrico. Apresenta também uma nota ozônica.
Linalol		<p>(S) - Notas herbáceas e cítricas doces, como a mexerica.</p> <p>(R) - Notas de lavanda e flores.</p>
Citral		Notas cítricas, similar ao capim-santo.
Carvona		<p>(S) - Notas de erva-doce.</p> <p>(R) - Notas de hortelã.</p>

No entanto, os rendimentos das extrações de produtos naturais são extremamente baixos. Em alguns casos, são necessárias toneladas de material orgânico para produzir apenas 1 kg do produto final. A Figura 1 ilustra esse desafio com o exemplo do **Rose Essential™**, cuja produção requer cerca de 2000 kg de matéria vegetal para obter apenas 1 kg de óleo essencial.

Além disso, a quantidade do material a ser obtida por esse processo, pode ser afetada por fatores como condições climáticas e a presença de pragas nas plantações. Não obstante, além de ser necessária uma grande quantidade de material vegetal e ser passível de complicações naturais, também se utiliza de grandes extensões de terras férteis para produção de produtos que não tenham a finalidade alimentícia.

Diante desse cenário, a indústria precisou buscar alternativas de produção mais consistentes, o que levou ao desenvolvimento de ingredientes sintéticos para fragrâncias.



Figura 1. Dados do ingrediente natural Rose Essential™. Fonte: INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES, 2024.

Um exemplo é o Geraniol ((E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2. Ele é um álcool acíclico monoterpênóide produzido por flores de diversas espécies de rosas (ANTONELLI et al, 1997). Foi isolado em sua forma pura em 1871 pelo alemão Oscar Jacobsen, através da destilação do óleo essencial do capim-limão, *Andropogon schoenanthus*, apesar de hoje já se ter conhecimento de que ele pode ser encontrado, em maior concentração, nos óleos de rosas e palmarosa.

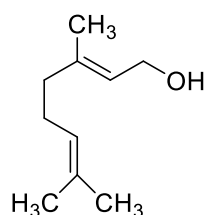


Figura 2. Estrutura molecular do Geraniol.

O geraniol é uma molécula apolar, que apresenta coloração transparente e possui um cheiro característico bem similar a uma leve nota floral da rosa. Devido a estas características, foi muito utilizado em perfumes e fragrâncias para trazer o cheiro de rosa. A grande demanda por esse óleo essencial levou a busca por processos mais eficientes para a sua produção, contribuindo assim para a redução do seu custo através do aumento do rendimento nos processos envolvidos (International Flavours & Fragrances, 2024),

2. FORMAS DE OBTENÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

2.1. EXTRAÇÃO

2.1.1. Hidrodestilação

Na extração por hidrodestilação (Figura 3), a matéria-prima, seja a folha ou a raiz da planta, é imersa em água que é então aquecida até a fervura em temperaturas abaixo de 100°C, de acordo com a lei de Raoult, onde a solução entrará em ebulição quando a pressão de vapor for igual à pressão atmosférica. Além disso, o calor facilita a liberação das moléculas voláteis armazenadas nas cavidades secretoras e glândulas dos tecidos vegetais, pois a água rompe essas estruturas. As moléculas voláteis são transformadas em vapor, que é conduzido até o condensador. Este vapor de óleo é levado até o condensador, que é refrigerado por água corrente, onde ocorre a etapa de condensação e, assim, o óleo se transforma na sua forma líquida original, se separando da água resultante, conhecido também como hidrolato (KATEKAR, 2023).

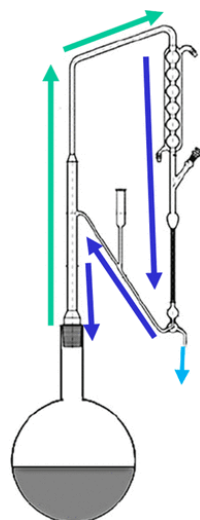


Figura 3. Diagrama esquemático de um sistema de extração por hidrodestilação. Fonte: KATEKAR, 2023.

Um ponto negativo desse método é a necessidade de um controle rigoroso da temperatura, de forma que o material vegetal pode queimar se ficar em contato com o balão e a manta aquecedora. Esta não pode ser excessivamente alta, para evitar a degradação do material ou possíveis transformações indesejadas, nem demasiado baixa, o que resultaria em um rendimento insatisfatório na extração. É essencial alcançar uma temperatura ideal para maximizar a quantidade de óleo extraído. Além disso, a hidrodestilação é considerada um método relativamente lento e de baixa escala, sendo, por isso, atualmente utilizado principalmente em estudos laboratoriais.

2.1.2. Arraste à vapor

Similar à hidrodestilação, o método por arraste a vapor consiste na ebulição da água e o arraste dos óleos voláteis presentes no material da planta pelo vapor d'água. Porém, neste caso, não existe o contato direto da água com o material. Assim, é possível utilizar temperaturas mais elevadas para gerar uma maior quantidade de vapor sem comprometer a qualidade do produto. Além disso, esse método permite o armazenamento de uma quantidade maior de material vegetal em um único espaço, o que possibilita o aumento da escala de produção em comparação com a hidrodestilação. Devido a isso, é o método mais utilizado na indústria (MACHADO, 2022).

Embora permita uma maior escala de produção, esse processo ainda é considerado lento e exige altas temperaturas, o que resulta em um elevado consumo de energia, especialmente para o processo de evaporação da água (MACHADO, 2022).

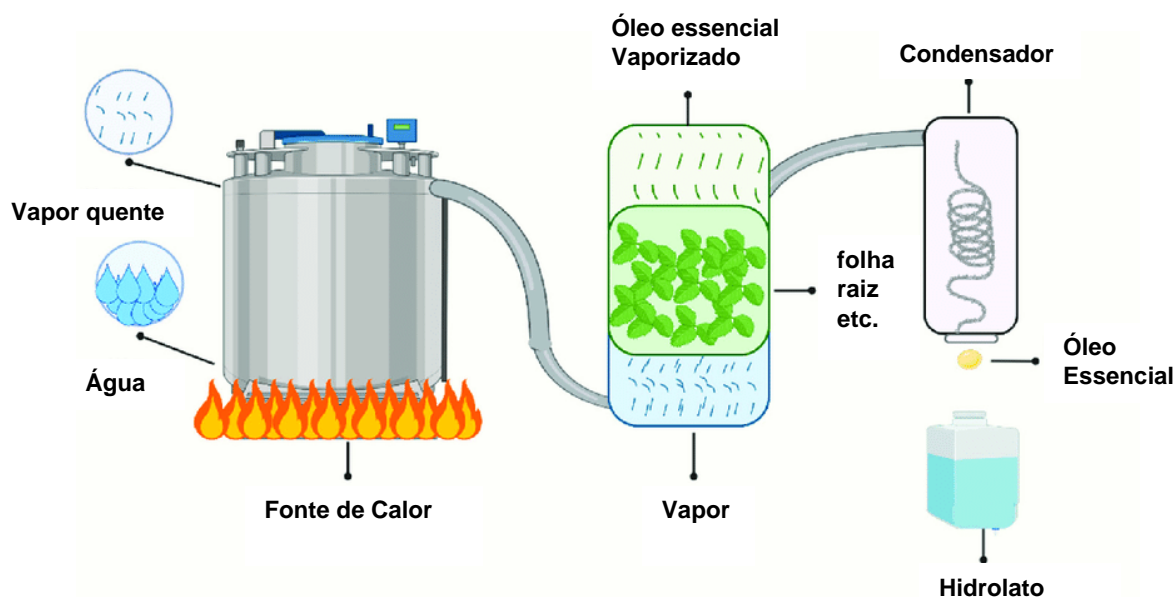


Figura 4. Diagrama esquemático de um sistema de extração por arraste à vapor. Fonte: MACHADO, 2022.

2.1.3. Solvente Orgânico

Na extração por solvente orgânico, utiliza-se da vidraria Soxhlet, que através da extração exaustiva e do processo de sifonagem, é possível extrair todo o extrato utilizando uma pequena quantidade de solvente. O Soxhlet utiliza de um cartucho no qual adiciona-se o material vegetal e é posicionado dentro da vidraria, e então, ao aquecer o solvente presente no balão volumétrico, vaporizá-lo e condensá-lo no condensador, o solvente fica dentro do Soxhlet em contato com o material vegetal, extraíndo assim todos os extratos. Depois deste processo ocorrer por um certo tempo, todo o solvente presente no Soxhlet é devolvido ao balão volumétrico inicial através do processo de sifonagem, então este processo ocorre diversas vezes, chamado assim de extração exaustiva (Figura 5).

O solvente escolhido é de extrema importância, pois caso utilizado um solvente verde, como etanol, pode-se utilizar o geraniol extraído na área de alimentos, porém caso utiliza-se de um solvente não verde, como os solvente clorados, o Geraniol pode ter seu mercado limitado. Além de também afetar na eficácia da extração.

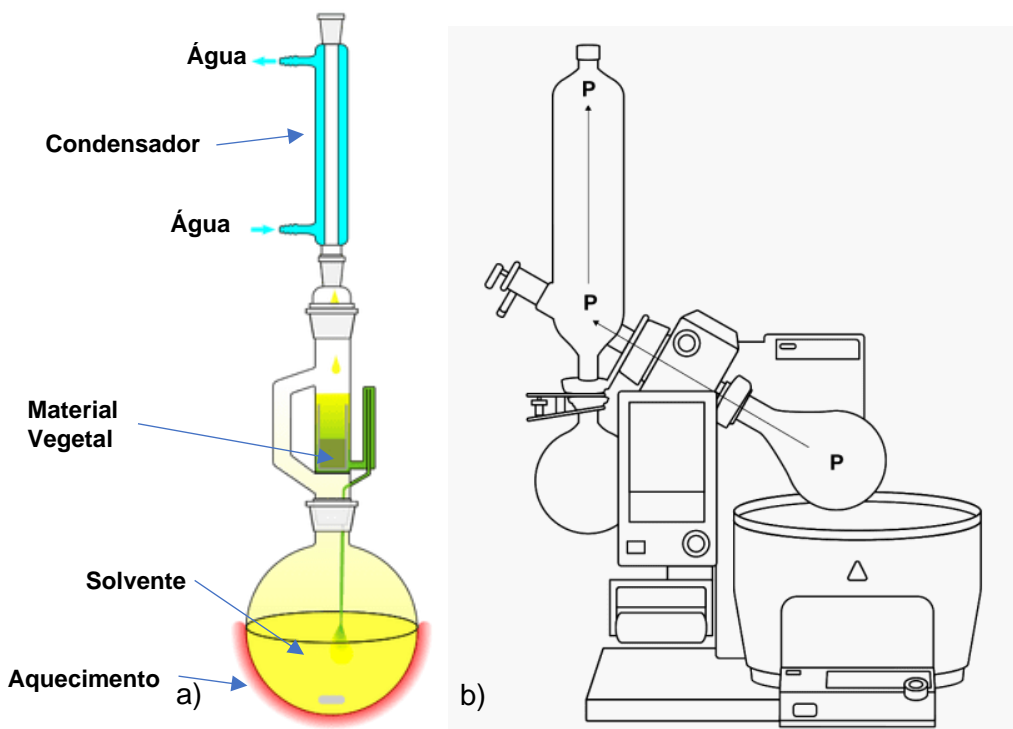


Figura 5. (a) Diagrama esquemático de um sistema de extração por solvente orgânico por Soxhlet (SP LABOR, 2024). (b) Diagrama esquemático de um sistema de rotaevaporação. Fonte: BUCHI, 2024.

Após a separação do óleo essencial da planta, remove-se o solvente através de um rotaevaporador, conforme a Figura 5. O rotaevaporador é composto por um balão de destilação, um condensador, um balão coletor de solvente e um banho maria. Quando o balão gira, a mistura no interior se espalha por toda a superfície interna, aumentando a área de contato com o calor, facilitando a evaporação do solvente. O balão é aquecido a uma temperatura controlada para auxiliar na evaporação do solvente, normalmente utiliza-se do banho-maria. O vapor do solvente sobe pelo condensador, onde é resfriado por água ou outro fluido. Isso provoca a condensação do vapor de volta ao estado líquido, este é coletado em um recipiente separado, enquanto os compostos não voláteis permanecem no balão de destilação.

A fim de agilizar o processo, o rotaevaporador é conectado a uma bomba de vácuo. Essa bomba remove os gases do sistema, criando um ambiente de baixa

pressão. Válvulas são usadas para regular o fluxo de ar e controlar o nível de vácuo. Isso é importante para evitar que o sistema entre em colapso ou que ocorra evaporação excessiva. O vácuo reduz a pressão dentro do sistema. Isso significa que a temperatura de ebulição dos solventes diminui. Isso é crucial para evitar a degradação de compostos sensíveis ao calor. Com a pressão reduzida, as moléculas do solvente precisam de menos energia para passar para a fase gasosa. Assim, a evaporação acontece de forma mais rápida. O uso de vácuo ajuda a evitar a contaminação do produto, já que o ambiente é menos propenso a permitir a entrada de contaminantes externos..

Contudo, esse método requer uma alta quantidade de solvente, além de extrair produtos indesejáveis como pigmentos que precisam ser separados posteriormente. Além disso, os solventes são tóxicos para o ser humano, então precisam ser removidos em sua totalidade do produto, tornando assim o processo lento e trabalhoso (SILVEIRA, 2012).

2.1.4. Prensagem a frio

O método de prensagem a frio (Figura 6) é utilizado somente na extração de óleos essenciais de frutos cítricos, como o limão, a laranja, a mexerica e a toranja, que possuem como um dos principais componentes, o óleo essencial limoneno. A extração tem como método a prensagem de frutos inteiros, sementes ou até mesmo cascas de frutas que foram utilizadas na indústria alimentícia, reutilizando um material que seria descartado, através de uma prensa hidráulica sem aplicação de calor, captando assim a emulsão resultante de suco com óleo, sendo muito similar ao processo de máquinas de suco de laranja. Após a coleta da emulsão, isso é, de todo líquido extraído, o óleo é separado da emulsão através de uma destilação fracionada.

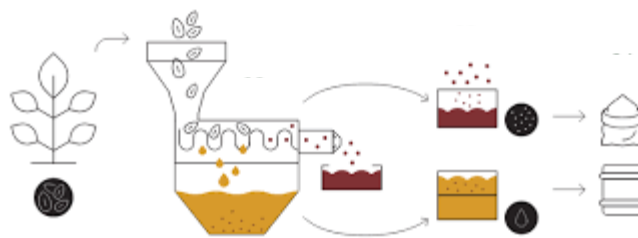


Figura 6. Diagrama esquemático da extração por prensagem a frio. Fonte: BOTANIC INNOVATIONS, 2024.

É importante mencionar, que a aplicação desse método para frutos cítricos se faz necessário devido à instabilidade dos óleos essenciais, pois não é uma técnica que apresenta grandes rendimentos, uma vez que na extração obtêm-se diversos tipos de moléculas não desejáveis, até mesmo alergênicos, fazendo-se necessário uma outra extração para purificar os materiais (KUZEY, C. A. 2021). Esse método, é o mais utilizado no Brasil devido às grandes plantações de laranja nos estados de São Paulo e Minas Gerais, uma vez que é possível extrair estes compostos dos resíduos da indústria alimentícia de sucos (KUZEY, C. A. 2021). Porém, para a extração do geraniol, este método não é utilizado, uma vez que a prensa de folhas, flores, caules etc. não produzem quantidades suficientes para ser um método viável.

2.1.5. Fluido supercrítico

Os fluidos supercríticos são substâncias que, em condições específicas de temperatura e pressão, apresentam propriedades únicas que desafiam a categorização convencional entre líquidos e gases. Eles operam em um estado supercrítico, onde a pressão ultrapassa a pressão crítica — a pressão mínima necessária para liquefazer um gás a uma temperatura determinada — e a temperatura excede a temperatura crítica — o ponto acima do qual não é possível liquefazer um gás apenas por compressão (Figura 7).

Nessas condições, os fluidos supercríticos exibem características que se aproximam das dos gases, como baixa viscosidade e ausência de tensão superficial,

além de um coeficiente de difusão elevado. Essas propriedades permitem que esses fluidos penetrem facilmente em matrizes sólidas e proporcionem uma transferência de massa eficiente. Além disso, a densidade dos fluidos supercríticos pode ser ajustada, tornando-os excelentes solventes para diversas aplicações, especialmente em processos de extração sólido-líquido.

Um exemplo notável é o dióxido de carbono supercrítico (CO_2), amplamente utilizado na extração de compostos bioativos, aromas e óleos essenciais. Sua utilização oferece vantagens como a redução de solventes orgânicos e a possibilidade de operar a temperaturas relativamente baixas, preservando a integridade dos compostos extraídos. Assim, os fluidos supercríticos se destacam como uma tecnologia inovadora e sustentável em processos de extração (Atkins, 2003).

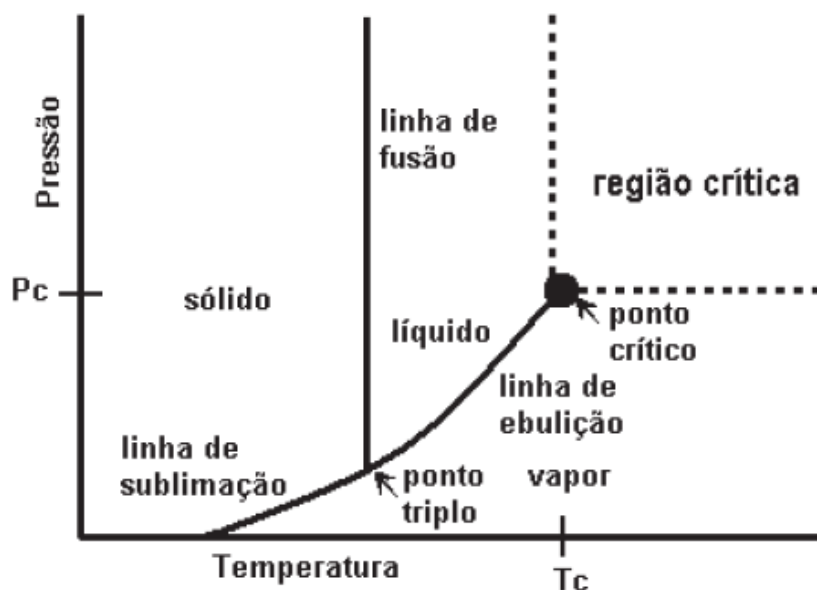


Figura 7. Diagrama de fases típico de uma substância pura. Fonte: MÜHLEN, C.; LANÇAS, F.; 2004.

Muitos compostos podem ser utilizados como fluidos supercríticos (Tabela 2), variando tanto a polaridade quanto a interação do fluido com a matriz sólida por peso molecular e grupo funcional existentes. Porém o mais comum é o dióxido de carbono (CO_2), por não precisar de temperaturas altas que podem afetar o material orgânico,

além de ser um gás inerte, disponível com alta pureza, não inflamável, que possui um baixo custo.

Tabela 2: Propriedades críticas de substâncias empregadas como solventes em processos de extração supercrítica. Fonte: Adaptado de LIDE, 1997.

Substância	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)
Xenônio	16,6	58,4
Dióxido de Carbono	31,0	73,8
Etano	32,2	48,7
Óxido Nitroso	36,4	72,6
Amônia	132,4	113,5
Triclorofluormetano	198,0	44,7
Metanol	239,4	80,8
Etanol	240,9	61,4
Água	374,0	220,6

Devido à necessidade de condições precisas, o investimento inicial é elevado. Além disso, a purificação do produto final se faz necessário, pois frequentemente são extraídos também compostos indesejáveis. Adicionalmente, caso se utilize mais de um material como fluido supercrítico, é preciso adaptar o equipamento (figura 8) para suportar as exigências necessárias para a formação do fluido (BORISBANG INDUSTRIAL TECHNOLOGY, 2024).



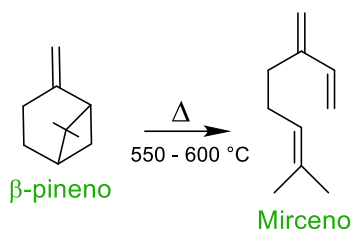
Figura 8. Exemplo de um equipamento empregado na extração com fluido supercrítico.
Fonte: BORISBANG INDUSTRIAL TECHNOLOGY, 2024.

2.1.6. Comparação entre os métodos de extração do geraniol

Conforme mencionado anteriormente, o método de extração por prensagem a frio não é utilizado para a extração do geraniol, uma vez que a prensagem de folhas, flores e caules não geram quantidades suficientes de extrato para ser considerado um método eficaz. Além disso, o método de extração por solvente orgânico é um método utilizado em escala laboratorial, porém para a escala industrial, é um método lento e que exige um alto investimento. Assim como o método por fluido supercrítico, de forma que o investimento inicial é substancialmente maior, além de demandar uma maior energia para se manter ativo, devido as condições de temperatura e pressão necessárias. Sendo assim, dentre todos os métodos de extração do geraniol, atualmente o mais utilizado é o método por arraste à vapor.

2.2. SÍNTESE DO GERANIOL A PARTIR DO β -PINENO, OBTIDO DA TEREBINTINA

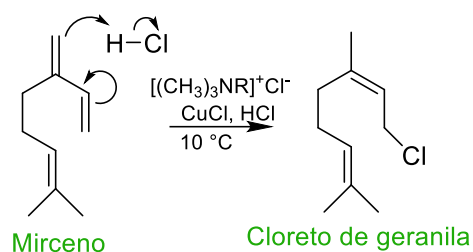
Empresas como a International Flavours and Fragrances (IFF) e a DRT Pinova desenvolveram um novo método para a síntese deste a partir da terebintina, que é um subproduto do processo “Kraft” na produção de polpa de madeira através das árvores coníferas, como os pinheiros. A terebintina é um solvente que tinha como exclusiva função ser queimado para gerar energia, porém descobriu-se que é possível extrair os monoterpenos, α -pineno e β -pineno. Sendo assim, na primeira etapa do processo, utiliza-se do β -pineno extraído da terebintina, e é submetido ao processo de pirólise, realizado a uma temperatura de 555 a 600°C em um curto tempo no reator, para a obtenção do mirceno com 90% de rendimento. Cabe destacar, que ao final dessa etapa, para isolar o mirceno, realiza-se uma destilação fracionada (Stolle, A., 2008).



Esquema 1: Pirólise do β -pineno.

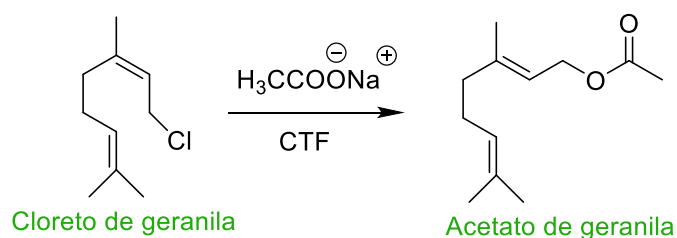
Na segunda etapa, realiza-se uma hidrocloreção da dupla ligação, adicionando cloreto de hidrogênio na presença de catalisador de cloreto de cobre (I) e de uma pequena quantidade de sal quaternário de amônio. Esse processo resulta, majoritariamente, no cloreto de geranila, com menores quantidades de cloreto de nerila e cloreto de linalil. Caso fosse utilizado o catalisador cloreto de cobre (II), as proporções seriam inversas, obtendo-se maior quantidade de cloreto de linalil. Para a execução desse processo, o mirceno é armazenado em um tanque a uma temperatura de aproximadamente 10 °C, a fim de impedir sua polimerização uma vez que o processo de dimerização ocorre somente em temperaturas mais altas. Assim, o mirceno é

direcionado ao reator onde o gás cloreto de hidrogênio é introduzido juntamente com o sal quaternário, normalmente utiliza-se o cloreto de cetil trimetil amônio, e o catalisador. A reação ocorre na mesma temperatura de refrigeração do mirceno durante 8 h.



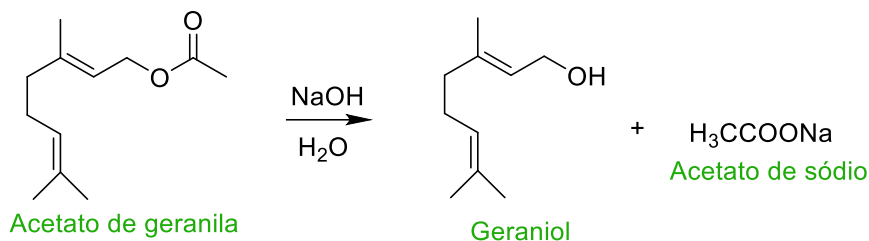
Esquema 2: Reação de hidrocloração do mirceno.

Após a remoção do catalisador da reação, adiciona-se à mistura acetato de sódio na presença de um catalisador de transferência de fase (CTF) e uma base nitrogenada. Esse processo resulta na formação de acetato de geranila (50 a 55%), acetato de nerila (40 a 50%) e uma pequena quantidade de acetato de linalila.



Esquema 3: Formação do acetato de geranila a partir do cloreto de geranila e acetato de sódio.

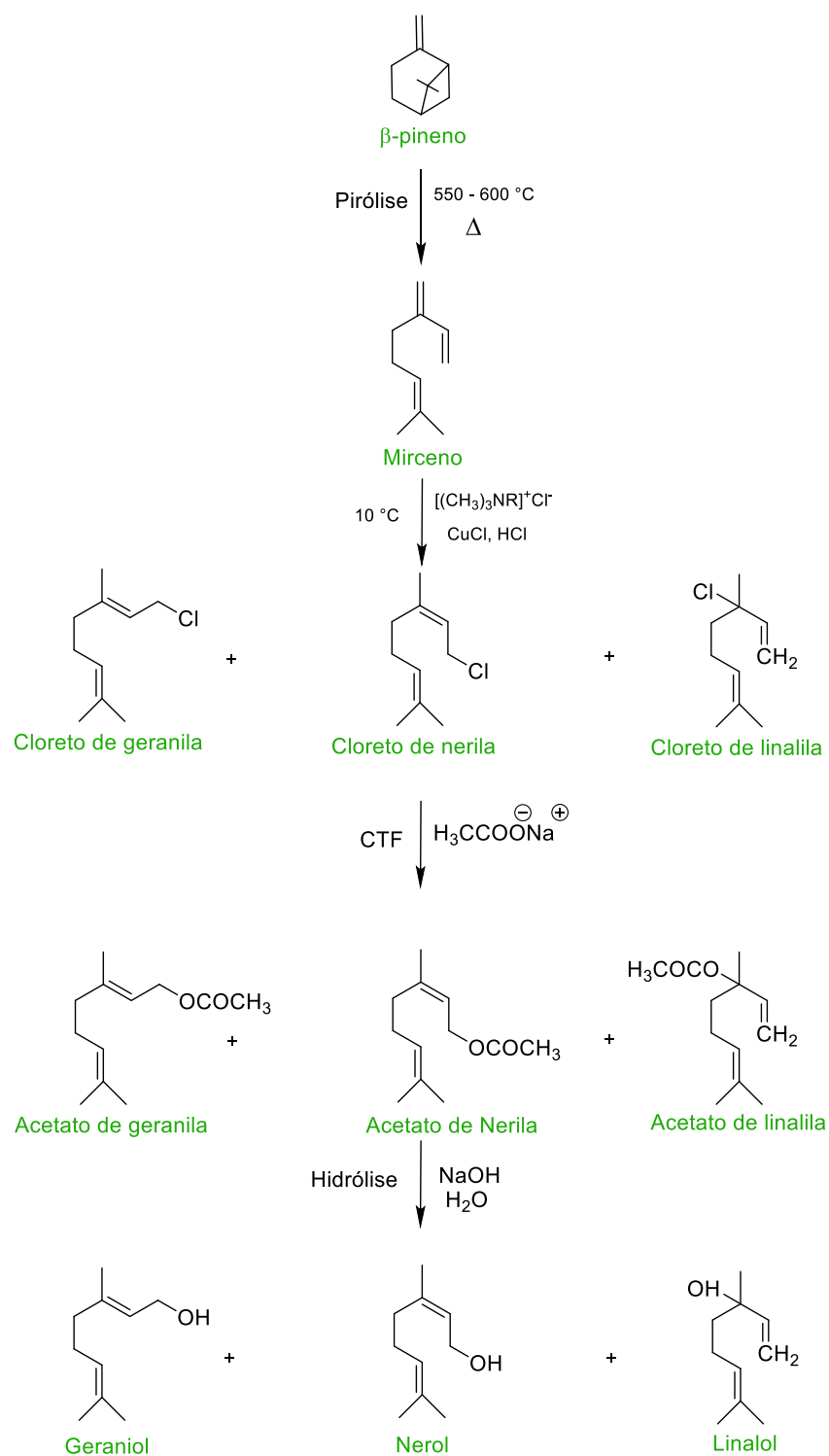
Por fim, através da adição de hidróxido de sódio, ocorre uma reação de hidrólise, onde o hidróxido adicionado ataca o acetato, levando assim a formação do grupo funcional álcool na molécula e conseqüentemente o geraniol, além de também formar novamente o acetato de sódio, que pode ser reciclado (Esquema 4).



Esquema 4: Hidrólise do acetato de geranila, resultando no geraniol.

Essas quatro etapas de síntese permitem obter uma mistura contendo até 60% de geraniol e 40% de subprodutos, como por exemplo, o nerol e o linalol. No entanto, é possível purificar o geraniol, alcançando uma pureza de até 98%, por meio de um processo de destilação fracionada dos álcoois resultantes (BAILÓN et al., 2013; WEISS et al., 2006). O geraniol obtido desta forma é 100% renovável, reciclado (também chamado de técnica de upcycling que consiste em dar um novo propósito a um material que seria descartado), de origem natural e vegano (INTERNATIONAL FLAVOURS & FRAGRANCES, 2024).

Um dos principais pontos negativos desse processo é o grande número de etapas envolvidas, o que impacta o rendimento global devido à perda de eficiência em cada estágio. Apesar de apresentar um rendimento significativamente superior em comparação aos processos de extrações, a rota sintética emprega como material de partida o β -pineno, o qual precisa ser obtido a partir da destilação da terebintina. Essa dependência exige uma quantidade elevada de árvores e, conseqüentemente, vastas áreas de terra, tornando desafiadora a produção em escala suficiente para atender às demandas do mercado de fragrâncias.



Esquema 5: Rota sintética do geraniol a partir do β -pineno. Fonte: BAILÓN et al. 2013.

2.3. ROTA SINTÉTICA DE OBTENÇÃO DO GERANIOL ATRAVÉS DO CITRAL

O grande interesse industrial pelo geraniol impulsionou a busca por novas rotas totalmente sintéticas, capazes de oferecer maior controle sobre o processo e de serem adaptadas para aplicação em escala industrial. Assim, na década de 1970, a BASF (Badische Anilin- und Sodafabrik) desenvolveu um método para a obtenção do geraniol a partir do citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal), um monoterpene presente em plantas cítricas. O citral é produzido por meio da reação entre o isobutileno, uma molécula derivada da indústria petroquímica, e o formaldeído (Gerlach et al., 2003).

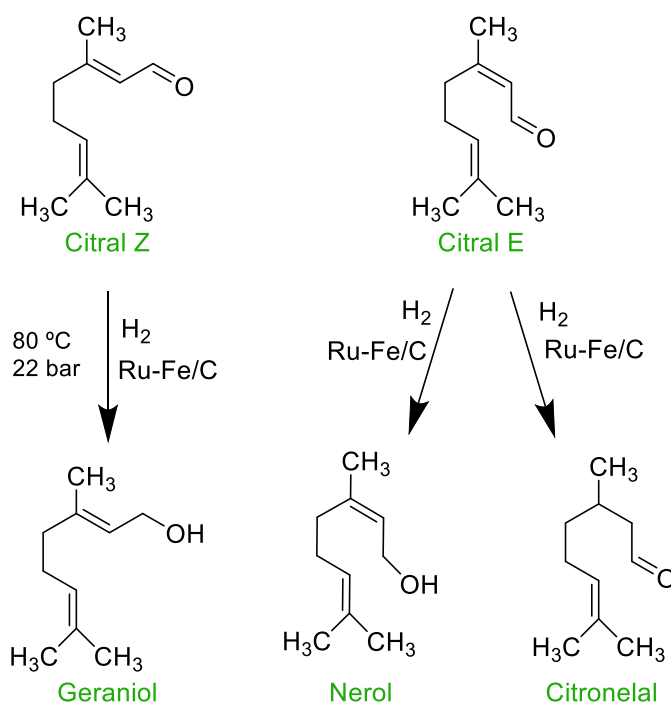
A hidrogenação do citral é, provavelmente, a alternativa economicamente mais viável para a obtenção de álcoois insaturados, devido à simplicidade do processo. Além disso, o citral passou a ser produzido pela indústria petroquímica em larga escala, tornando possível a produção em massa de geraniol e nerol.

Através da estratégia *Verbund* implementada pela BASF, que consiste na integração e verticalização física da produção, criando assim cadeias de valores eficientes que vão desde produtos químicos básicos a produtos com alto valor agregado. Este método permite que subprodutos de uma planta industrial sejam utilizados como matéria-prima para outra, consumindo assim, menos energia, apresentando maior produtividade e conservando recursos como energia, matéria prima, minimizando emissões e resíduos (BASF, 2024).

O citral pode existir em duas formas isoméricas, isômeros Z e E, sendo que o geraniol é obtido a partir do isômero Z do citral, já o nerol e citronelal a partir do isômero E. Sendo assim, a fim de produzir o geraniol, utiliza-se da reação de hidrogenação do citral Z (Esquema 6) na presença de um catalisador Ru-Fe/C, composto por 5% de rutênio e 1% de ferro suportados em carvão ativado. Utilizando o método *Verbund*, o processo ocorre de forma contínua na fase líquida, com o sistema catalítico mantido em suspensão. A suspensão, junto com o hidrogênio, é direcionada ao bocal de mistura (1) e, em seguida, introduzida no reator de hidrogenação (2) (GOBBE, H. G., 2005).

O processo é realizado a 80 °C sob uma pressão de 22 bar. Após sair do reator, a mistura é direcionada ao separador (3) para separar a fase gasosa da suspensão com o sistema catalítico. A fim de evitar reações indesejáveis, como outras reações de

hidrogenação, a fase gasosa é devolvida apenas parcialmente ao reator, sendo o restante removido do sistema. A suspensão de substâncias líquidas e o catalisador são enviados para a planta por meio de uma bomba (4), em seguida essa mistura passa por um trocador de calor (5) para aquecer até a temperatura desejada e então é submetido a um processo de filtração através de filtros de fluxo cruzado (6). Após a separação, o catalisador é reutilizado no início da reação com uma nova porção de solução de citral (Gerlach, T., et al, 2003) (Figura 9).



Esquema 6: Diagrama esquemático do processo de hidrogenação do citral.

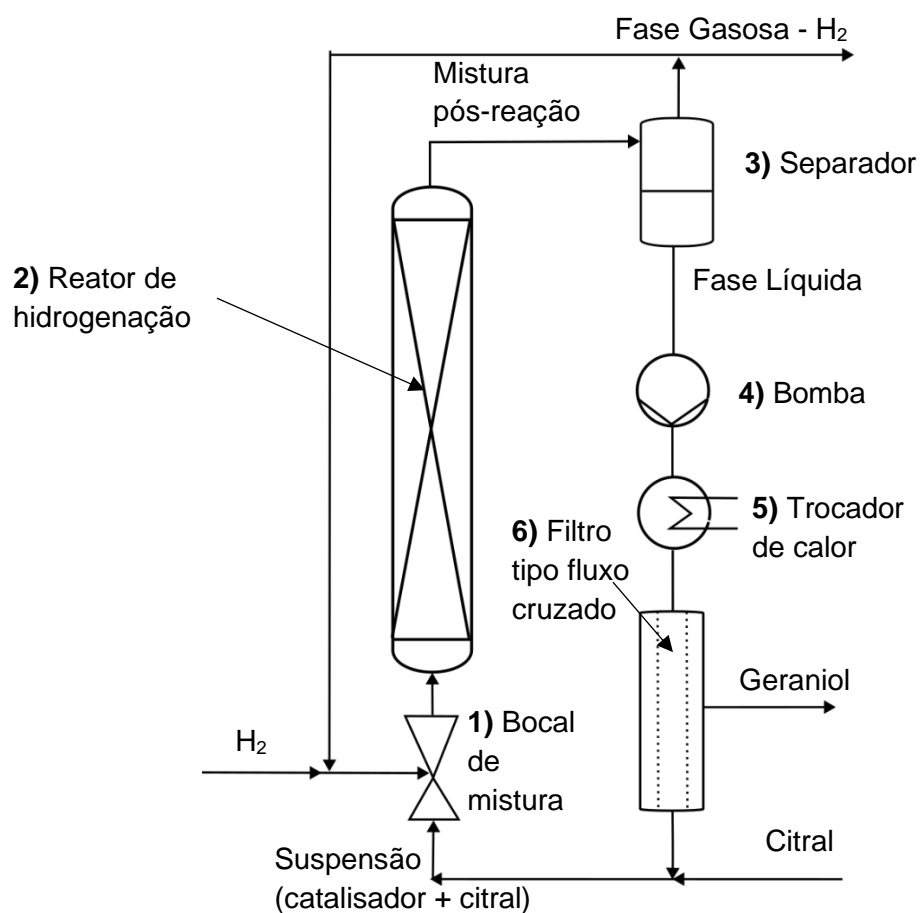


Figura 9: Esquema da planta química de hidrogenação do citral. Fonte : RACHWALIK, R. et al. 2018.

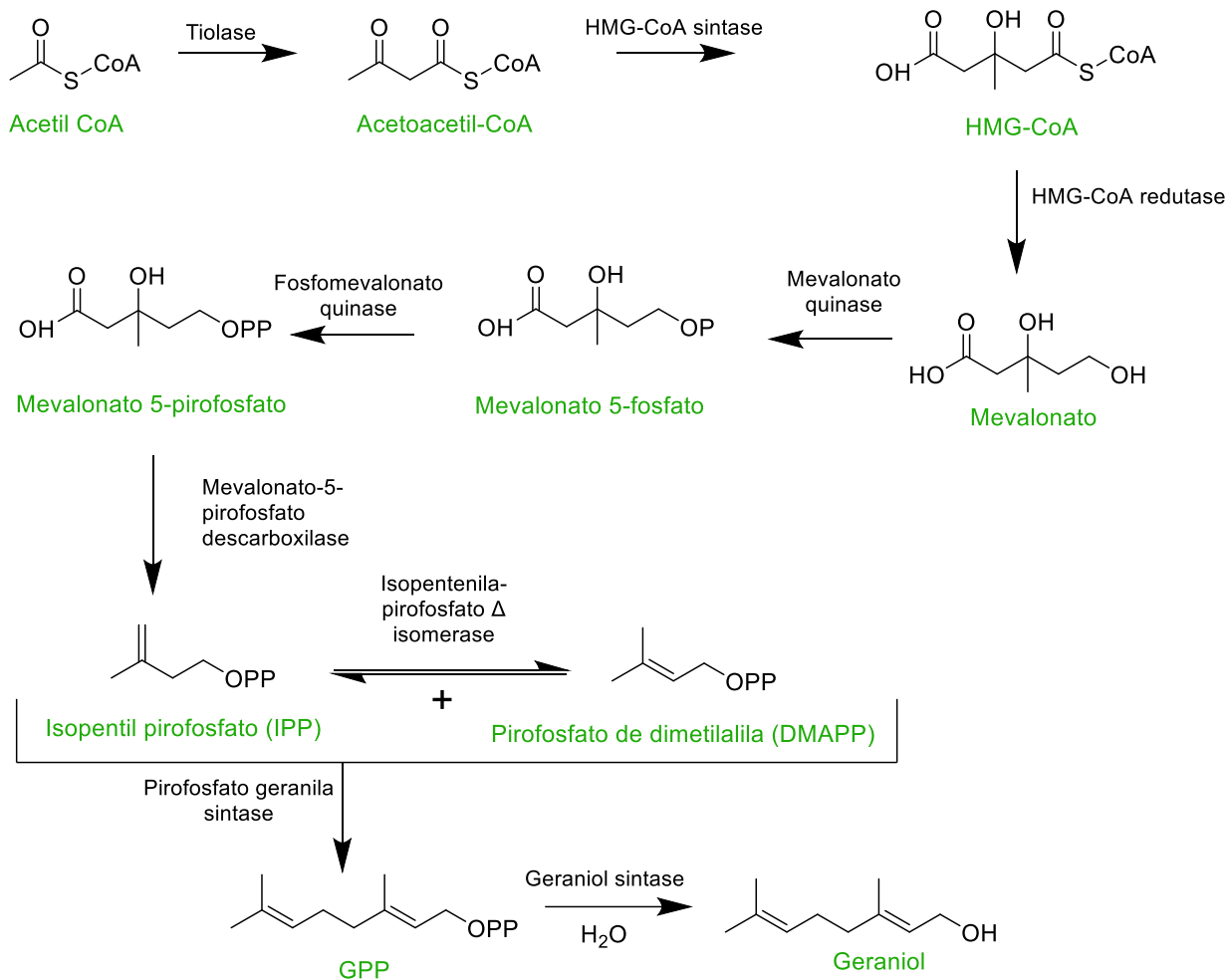
2.4. BIOTECNOLOGIA

O metabolismo vegetal é caracterizado por reações anabólicas, catabólicas e de biotransformação, que são reações químicas mediadas por enzimas, de forma que estas enzimas garantem uma direção específica para que essas reações ocorram.

Considera-se o metabolismo primários como o responsável pela formação de macromoléculas orgânicas essenciais ao organismo, enquanto o metabolismo secundário é responsável pela formação de compostos que não são obrigatórios para a sobrevivência básica das plantas, como os óleos essenciais.

Existem diversas rotas biossintéticas conhecidas para a produção de geraniol, sendo uma delas a via do mevalonato, onde ocorre no citoplasma e serve como precursor para a produção de esteroides nas membranas celulares. Através da via do mevalonato, tem-se a síntese dos isômeros, pirofosfato de dimetilalila (DMAPP) e do pirofosfato de isopentenila (IPP). Esses reagem através do modelo cabeça-cauda, juntamente da enzima pirofosfato geranila sintase (GPPS), para formar o pirofosfato de geranila (GPP). Após a síntese do pirofosfato de geranila (GPP), é possível produzir o geraniol com o auxílio da enzima geraniol sintase (GES) (JENNIFER, G., et al. 2008, VENÂNCIO, A.H., et al. 2023) (Esquema 7).

Também é conhecida a síntese do geraniol utilizando o peroxissomo, um organelo envolto por uma membrana presente no citoplasma de praticamente todas as células eucarióticas, a partir da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. No entanto, os rendimentos são baixos e foram realizados apenas em escala laboratorial, o que torna inviável a transformação desse processo em algo rentável para a indústria no momento.



Esquema 7: Esquema reacional da rota do mevalonato. Fonte : JENNIFER, G., et al. 2008.

3. CONCLUSÃO

Após analisar os diferentes métodos de obtenção do geraniol, juntamente com suas características, torna-se evidente que alguns se destacam em relação aos demais. Dentre todos os processos de extração, a extração por arraste à vapor apresenta um maior rendimento quando comparado a prensagem à frio, isso se deve pois o método de prensagem a frio não consegue extrair material suficiente, sendo um método ineficaz para a extração do geraniol. Também apresenta maior facilidade de implementação se comparado a extração por fluido supercrítico, o que faz com que a extração por fluido supercrítico seja utilizada idealmente para extrair moléculas com maior grau de pureza. Além disso, esse método pode ser utilizado em maior escala em comparação à extração por solvente orgânico, já que permite a implementação de um processo contínuo. Quando comparamos o método de extração por arraste a vapor com a biossíntese, esse último se mostra menos rentável e apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, longos tempos reacionais, problemas relacionados com o escalonamento, baixos rendimentos e a necessidade de emprego de biorreatores. Quando comparado ao processo de obtenção do geraniol por vias sintéticas, fica evidente que a extração por arraste a vapor apresenta uma escala de produção centenas de vezes menor, o que impacta diretamente no preço do produto final. Nesse contexto, a rota sintética a qual utiliza o β -pineno como material de partida surge como uma alternativa viável. Apesar de oferecer vantagens, como o *upcycling* e a origem natural dos materiais de partidas, é um processo composto por várias etapas, que resultam em altos volumes de resíduos em quase todas elas. Isso não apenas dificulta a produção, mas também aumenta os custos, já que um maior número de etapas implica em um crescimento significativo no custo total. Por esses motivos, a síntese a partir do citral é a mais utilizada atualmente, especialmente devido ao método *Verbund* da BASF, que torna o processo mais eficiente e, conseqüentemente, mais barato. Esse método também contribui para um processo mais sustentável, reduzindo tanto a geração de resíduos quanto a emissão de carbono.

Nos últimos anos, o mercado tem demonstrado uma crescente preferência por produtos 100% naturais, o que inviabiliza o uso de geraniol obtido através de métodos

sintéticos, sendo assim para produtos que utilizam deste marketing, o método de extração por arraste à vapor é o ideal. Contudo, como os processos de extração do geraniol ainda não conseguem suprir toda a demanda do mercado devido ao baixo rendimento e ao alto custo, para produtos com foco em custo-benefício, a síntese derivada do citral é a mais utilizada.

4. REFERÊNCIAS

ABECITRUS. Disponível em: <<https://www.abecitrus.com.br/sobre/#:~:text=A%20Abecitrus%20%E2%80%93%20As%20socia%C3%A7%C3%A3o%20Brasileira%20dos,e%2019%20mil%20propriedades%20rurais>>. Acesso em: 10/06/2024.

ANTONELLI, A.; FABBRI, C.; GIORGIONI, M.E.; BAZZOCCHI, R.; Characterization of 24 old garden roses from their volatile compositions. **J Agric Food Chem.** 45: 4435-4439, 1997.

ANUÁRIO ABIPLA 2024: setor de produtos de limpeza e afins cresce 5,6%. Disponível em: <<https://abipla.org.br/anuario/>> Acesso em: 15/07/2024

ATKINS, P. W. PAULA, J. de. Fundamentos de Físico-Química. Vol 1. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

BAILÓN, E., MALDONADO-HÓDAR, F., PEREZ-CADENAS, A., CARRASCO-MARIN, F.. Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective Hydrogenation of Citral, **Catalysts**, v. 3, ed. 4, página, 853-877, 2013.

BASF. **VERBUND**. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt/who-we-are/strategy/verbund>>. Acesso em: 15/07/2024

BORISBANG INDUSTRIAL TECHNOLOGY. Supercritical Fluid Extraction: Advantages And Disadvantages. Disponível em: <<https://www.angleroller.com/blog/supercritical-fluid-extraction-advantages-and-disadvantages.html>>. Acesso em: 15/07/2024.

BRUNETON, J. Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia, Ed. Acribia, SA: Espanha, 1991.

BUCHI. Evaporadores Laboratoriais - Instrumentos. Disponível em: <<https://www.buchi.com/pt/knowledge/tecnologias/evaporacao-rotativa>>. Acesso em 01/08/2024.

GUTIÉRREZ-PACHECO, M. M.; TORRES-MORENO, H.; FLORES-LOPEZ, M.L.; GUADARRAMA, N. V.; AYALA-ZAVALA, J. F.; ORTEGA-RAMÍREZ, L.A.; LÓPEZ-ROMERO, J.C. Mechanisms and Applications of Citral's Antimicrobial Properties in Food Preservation and Pharmaceuticals Formulations. **Antibiotics**, v. 12, ed. 1608, 2023.

GOBBEL, H.G., GERLACH, T., FUNKE, F., EBEL, K., UNVERRICHT, S., KAIBEL, G., Patent US 6916964 B2, 2005.

INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES. **Fragrance Ingredients Compendium**. Disponível em: <<https://www.iff.com/portfolio/products/fragrance-ingredients/online-compendium/>>. Acesso em: 10/05/2024.

INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES. **LMR Naturals Compendium**. Disponível em: <<https://www.iff.com/portfolio/products/lmr-naturals/online-compendium/>>. Acesso em: 15/05/2024.

JENNIFER, G., HOLM, F., DOMINIK, S., MAXIM, W., THOMAS, H., ANJA, P., ZIGA, Z., EIKO, T., NIGEL, S.S., GERARD, B.H.. Production of the fragrance geraniol in peroxisomes of a product-tolerant baker's yeast. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 8, 2008.

KATEKAR, V. P.; RAO, A. B.; SARDESHPANDE, V. R. A hydrodistillation-based essential oils extraction: A quest for the most effective and cleaner technology, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, V. 36, 2023.

KOKSAL, M., HUM H., COATES, R. M., PETERS, R.J., CHRISTIANSON, D.W. Structure and mechanism of the diterpene cyclase ent-copalyl diphosphate synthase, **Nat Chem Biol**, 7: 432-433, 2011.

KUZEY, C. A., Óleos essenciais: aspectos gerais e potencialidades. Trabalho de conclusão de curso, instituto federal de educação, ciência e tecnologia farroupilha, Santo Ângelo, 2021.

Lide, D.R. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 78. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.

MACHADO, C.; OLIVEIRA, F.; ANDRADE, M.; HODEL, K.; LEPIKSON, H.; MACHADO, B.; ABD-ELGAWAD, A.; BONANOMI, G.; ELSHAMY, A. **Sustainability**. Steam Distillation for Essential Oil Extraction: An Evaluation of Technological Advances Based on an Analysis of Patent Documents. v.14. p. 1779, 2022.

MÜHLEN, C.; LANÇAS, F. Cromatografia unificada. **Química Nova**. v. 27. 10.1590/S0100-40422004000500014, 2004.

O DESEMPENHO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA, 2022. Disponível em: <<https://abiquim.org.br/industriaQuimica>> Acesso em: 15/07/2024

OOTANI, M. A., AGUIAR, R. W., RAMOS, A.C. C., BRITO, D. R., SILVA, J. D., CAJAZEIRA, J. P..Use of Essential Oils in Agriculture. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. Vol. 4, N.2: pp. 162-174, May 2013.

RACHWALIK, R. Technologie wybranych związków zapachowych. *Monografie Politechniki Krakowskiej*. Kraków, 2018.

SILVEIRA, J.; BUSATO, N.; COSTA, A.; JUNIOR, E. Levantamento e análise de métodos de extração de óleos essenciais. **Enciclopédia Biosfera**. v. 8, p. 2038, 2012.

SIMÕES CMO; SPITZER V.. Óleos voláteis. In : SIMÕES CMO. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. Porto Alegre: Ed. Universidade-UFRGS; Florianópolis: Ed. da UFSC. p. 387-415, 1999.

SPLABOR. O que é um Extrator Soxhlet?. Disponível em: <<https://www.splabor.com.br/blog/vidraria/como-funciona-o-extrator-de-soxhlet-saiba-mais/>>. Acesso em 20/08/2024.

STOLLE, A.. Study on the Pyrolysis behavior of some monoterpenes and monoterpenoids: a mechanistic and kinetic overview, 2008.

GERLACH, T., GOBBEL, H.G., FUNKE, F., EBEL, K., SCHWAB, E., UNVERRICHT, S., KORNER, R., LOBREE, L., Patent US 2003/0149310 A1, 2003.

GERLACH, T., GOBBEL, H.G., FUNKE, F., EBEL, K., SCHWAB, E., UNVERRICHT, S., KORNER, R., LOBREE, L., Patent US 7101824 B2, 2006.

VENÂNCIO, A.H., BALDUINO, B.A., SILVA, M.A., GONÇALVES, M.C., OLIVEIRA, C.D., CARAPIÁ, M.S., PICCOLI, R.H., Pesquisas e avanços em Química dos produtos naturais. Capítulo: Biossíntese de óleos essenciais: uma mini revisão. **Agronscience**. p. 56-63, 2023.

WEISS, R.. Hydrochlorination of Myrcene. U.S. patent 28823223, 14 April, 1959.