



Faculdade de Pindamonhangaba



Thamyres Agostinho Ferreira dos Santos

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO
ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA (*SYZYGIUM
AROMATICUM*)**

Pindamonhangaba – SP

2014



Faculdade de Pindamonhangaba



Thamyres Agostinho Ferreira dos Santos

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO
ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA (*SYZYGIUM
AROMATICUM*)**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Tecnólogo em Processos Químicos pelo Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Faculdade de Pindamonhangaba

Orientador: Prof. Esp. Wlamir Gomes da Silva Braga.

Pindamonhangaba – SP

2014

Dos Santos, Thamyres Agostinho Ferreira

Extração, caracterização e aplicações do óleo essencial do cravo-da-índia
(*Syzygium Aromaticum*) / Santos, Thamyres Agostinho Ferreira /
Pindamonhangaba- SP : FAPI : Faculdade de Pindamonhangaba, 2014.
63f. : il.

Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos) FAPI-SP.
Orientador: Prof. Esp. Wlamir Gomes da Silva Braga.

1 Óleos essenciais. 2 Cravo-da-índia. 3 Eugenol. 4 Hidrodestilação.
I Extração, caracterização e aplicações do óleo essencial do cravo-da-índia
(*Syzygium Aromaticum*) II Thamyres Agostinho Ferreira dos Santos.



Faculdade de Pindamonhangaba



Thamyres Agostinho Ferreira dos Santos

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO ÓLEO ESSENCIAL DO
CRAVO-DA-ÍNDIA (*SYZYGIUM AROMATICUM*)**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Tecnólogo em Processos Químicos pelo Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Faculdade de Pindamonhangaba.

Orientador: Prof. Esp. Wlamir Gomes da Silva Braga.

Data: 09/12/2014

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof.

Faculdade de Pindamonhangaba

Assinatura _____

Prof.

Faculdade de Pindamonhangaba

Assinatura _____

Prof.

Faculdade de Pindamonhangaba

Assinatura _____

Dedico esse trabalho a Deus, pois em diversos momentos, frente às dificuldades, foi Ele que me fortaleceu e me deu forças para continuar.

À minha família pela sua criação íntegra, que me proporcionou sempre a vontade constante de busca do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, primeiramente por ter me proporcionado a chance de cursar uma Faculdade, em segundo por ter me dado força, saúde e maturidade para superar todas as dificuldades e empecilhos que vieram a surgir durante minha caminhada.

Ao Programa Universidade para todos (PROUNI), por ter me concedido uma bolsa parcial de estudos.

A essa Instituição de ensino e aos professores, que foram de grande importância para meu crescimento profissional, acadêmico e humano.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional demonstrado ao longo do curso.

Ao meu orientador Prof. Wlamir, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelos seus incentivos e todos os conhecimentos agregados.

Aos meus colegas da IQT (Indústrias Químicas Taubaté), indústria na qual realizei meu estágio, principalmente ao técnico de laboratório Alan pelo auxílio nos testes em Cromatografia, pela compreensão e apoio durante as atividades relacionadas a este trabalho.

Um agradecimento especial à minha amiga Nathália, que iniciou o curso conosco e as atividades de TCC comigo, mas que infelizmente não pode dar continuidade.

Muito obrigada.

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita” (Mahatma Gandhi).

RESUMO

Os compostos voláteis caracterizados principalmente por seu forte e intenso aroma, extraídos de fontes naturais, ou seja, plantas aromáticas ou especiarias são denominados como óleos essenciais. Para a obtenção destes óleos, a destilação por arraste de vapor d'água é o método mais empregado. No entanto existem outras técnicas mais sofisticadas como enfloração, extração com solventes orgânicos, prensagem e extração com CO₂ supercrítico. Sabendo que os óleos essenciais são a matéria-prima primordial para a produção de perfumes, fragrâncias e essências, este trabalho foi desenvolvido visando à extração e caracterização do óleo essencial de cravo-da-índia (*Syzygium Aromaticum*) em escala de laboratório. O constituinte majoritário do óleo essencial de cravo-da-índia é o eugenol, que possui inúmeras aplicações. Os métodos empregados neste estudo foram a hidrodestilação, que possibilita informações referentes ao processo industrial de destilação por arraste com vapor d'água, para obtenção do óleo essencial, teste de Bayer para análise qualitativa e cromatografia gasosa para análise quantitativa. Os objetivos propostos foram atingidos, comprovando a viabilidade da obtenção do óleo essencial de cravo-da-índia por hidrodestilação, com sua composição confirmada pelas análises cromatográficas.

Palavras-chave: Óleos essenciais. Cravo-da-índia. Eugenol. Hidrodestilação.

ABSTRACT

The volatiles compounds mainly characterized by their strong and intense aroma, extracted from natural sources, aromatic plants or spices, are referred to as essential oils. To obtain these oils, the steam distillation is the most used method. However there are other more sophisticated techniques such enflourage, solvent extraction, expression and CO₂ hypercritical extraction. Knowing that essential oils are the primordial feedstock for the manufacturing of perfumes, fragrances and essences, this work was developed in order to extract and characterize the essential oil of cloves (*Syzygium Aromaticum*) on laboratory scale. The major constituent of the essential oil of cloves is the eugenyl, which has numerous applications. The methods used were hydrodistillation, which provides information relative to industrial process by steam distillation, to obtain the essential oil, Bayer test for qualitative analysis and gas chromatography for quantitative analysis. The proposed objectives were achieved, proving the feasibility of obtaining the essential oil of cloves by hydrodistillation, with its composition confirmed by gas chromatographic analysis.

Keywords: Essential oils. Cloves. Eugenyl. Hydrodistillation.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Isopreno (metil-buta-1,3 dieno)	15
Figura 2 - Fórmula estrutural do Ácido Chiquímico 3,4,5- trihydroxycyclohex-1-ene-carboxylic acid.	15
Figura 3 - Síntese de estruturas do isopreno para a formação de terpenóides.....	16
Figura 4 - Cromatograma Padrão, utilizando padronização interna.....	27
Figura 5 - Crescimento das importações de óleos essenciais pelos EUA de 2004 a 2007	29
Figura 6 - Estrutura química molecular do eugenol.....	32
Figura 7 - Sistema de destilação simples, com princípios de hidrodestilação.....	37
Figura 8 - Funil de separação contendo a mistura óleo-água.....	38
Figura 9- Destilado contendo as gotículas de óleo de cravo	40
Figura 10 - Reação do eugenol com permanganato de potássio	41
Figura 11 - Confirmação da presença de eugenol	41
Figura 12 - Mecanismo de reação do teste de Bayer.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas de cravo-da-índia e seus respectivos volumes de água, para cada teste	36
Tabela 2 - Massas de óleo para o preparo das soluções a serem injetadas no Cromatógrafo Gasoso...	39
Tabela 3 - Massas de óleo obtidas em cada destilação, teor de água e concentração (g/mL)	42
Tabela 4 - Constituintes do óleo essencial de cravo-da-índia, identificados por cromatografia gasosa	43
Tabela 5 - Resultados da análise de Cromatografia Gasosa em termos de média, desvio padrão e média da população em (área %) para o eugenol.....	44
Tabela 6-Média das injeções corrigidas (%)	45
Tabela 7 - Concentração (m/v), de massa vegetal em água	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais óleos essenciais no mercado mundial	30
Quadro 2 - Importação de óleos essenciais pela União Europeia, em 2004, de países em desenvolvimento.	30
Quadro 3 - Teores de constituintes do óleo de cravo identificados e quantificados por Cromatografia Gasosa.	32
Quadro 4 - Verificação da letalidade progressiva do extrato etanólico de cravo-da-índia diluído em solução fisiológica para via intraperitoneal em ratos.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Óleos Essenciais	14
2.1.1 CONCEITO	14
2.1.2 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA E BIOGÊNESE.....	15
2.1.3 QUIMIOTAXONOMIA E LOCALIZAÇÃO.....	16
2.1.4 FUNÇÕES BIOLÓGICAS.....	17
2.1.5 FATORES DE VARIABILIDADE.....	18
2.1.6 EXTRAÇÃO	19
2.1.6.1 Enfloração.....	19
2.1.6.2 Destilação de Arraste por Vapor d'Água	19
2.1.6.3 Hidrodestilação	20
2.1.6.4 Extração com Solventes Orgânicos	20
2.1.6.5 Prensagem (ou Expressão).....	20
2.1.6.6 Extração por CO ₂ Supercrítico	20
2.1.7 TRATAMENTO.....	21
2.1.8 CONSERVAÇÃO	21
2.1.9 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE	22
2.1.9.1 Testes Organolépticos	23
2.1.9.2 Controle da Identidade e Pureza.....	23
2.1.9.3 Análise Quantitativa dos Componentes de Óleos Essenciais.....	25
2.1.9.4 Análise de Teor Volátil em Drogas Vegetais	26
2.1.9.5 Análise por Cromatografia	26
2.1.9.6 Teor de Água por Titulação Karl Fischer.....	28
2.1.9.7 Teste de Bayer	28
2.1.10 PESQUISA E MERCADO DE ÓLEOS ESSENCIAIS.....	28
2.2 Cravo-da-índia e o Eugenol	31
2.2.1 APLICAÇÕES E PROPRIEDADES	33

2.2.2 TOXIDADE E INTERFERÊNCIA DO <i>SYZYGIUM AROMATICUM</i>	34
3 MÉTODO	35
3.1 Materiais e Vidrarias	35
3.2 Procedimentos	36
4 RESULTADOS	40
4.1 Teste de Bayer – Mecanismo de Reação	41
4.2 Concentrações e Teor de Água (Titulação Karl Fischer)	42
4.3 Resultados da Cromatografia Gasosa.....	43
4.4 Cálculos de Correção da Área % com o Teor de Água	45
5 DISCUSSÃO	45
6 CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS	49
APÊNDICE A – Cromatogramas	52

1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são definidos como compostos orgânicos voláteis, sendo caracterizados principalmente devido ao seu forte sabor e intenso aroma. São extraídos a partir de fontes naturais, ou seja, de plantas aromáticas ou especiarias. A composição química destes óleos depende de vários fatores, sobretudo da origem da planta, à vista disso, cada óleo essencial apresenta composições químicas peculiares. Assim sendo, estes compostos podem conter centenas de componentes químicos diferentes, o que o torna um produto muito valorizado (SILVA, OLIVEIRA e SOUZA, 2011).

Um aspecto muito relevante é o fato de que apesar de apresentar compostos iguais qualitativamente, diferenças quantitativas tornam os óleos únicos, com características exclusivas para aquela espécie, ou seja, com propriedades químicas e biológicas distintas (PROBST, 2012).

As estruturas dos óleos essenciais são formadas de diversas moléculas orgânicas, tais como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, acetatos, alcoóis, ésteres, aldeídos, cetonas e fenóis, além de derivados de fenilpropanóides ou de terpenóides, que são os componentes predominantes (LINARD, 2008).

Os perfumes e fragrâncias, produtos obtidos a partir dos óleos essenciais, já fazem parte da história da humanidade há vários séculos, pois estão associados diretamente ao sentido mais primitivo do ser humano, o olfato. Este sentido é capaz de remeter ao indivíduo, experiências nostálgicas, uma vez que as mensagens olfativas são transmitidas a uma área específica do cérebro, responsável pela atividade emocional, criativa e memorial. Por isso, cada pessoa, homem ou mulher, possui diferentes preferências a determinados aromas (DIAS e SILVA, 1996).

Hoje, já são catalogados cerca de 3.000 óleos essenciais diferentes, sendo que apenas 300 vêm sendo estudados. Existem também muitos óleos já explorados e utilizados pelas indústrias com origem em outros países, que poderiam ser produzidos no Brasil com pequenas adaptações no sistema produtivo. O mercado de produtos farmacêuticos e cosméticos é bastante promissor, levando o Brasil aos países que mais produzem e vendem cosméticos no mundo. As fragrâncias já compõem 15% do faturamento de empresas cosméticas, representando o segundo lugar nas vendas do país, perdendo apenas para produtos capilares (MONTEIRO et al, 2011).

Todo esse lucro se deve ao fato, principalmente da grande valorização comercial destas substâncias, pois cada óleo essencial possui mais de 300 componentes diferentes, sendo que sua composição química depende do tipo e origem da planta aromática utilizada como matéria prima para a extração (WOLFFENBÜTTEL, 2007).

Dentre várias plantas e especiarias, o cravo-da-índia foi o escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, pois este apresenta grande disponibilidade no Vale do Paraíba e diversas aplicações. Denominado como eugenol e designado como 4 alil-2-metóxi-fenol, a essência de cravo está presente também na canela, sassafrás e mirra. Além do mais, dentre suas propriedades, segundo Silva, Oliveira e Souza (2011):

O Eugenol é muito eficiente quanto à suas finalidades terapêuticas, possui efeitos anti-inflamatórios, anestésicos, cicatrizantes e antibactericidas, principalmente em consultórios odontológicos, além de combater micoses de unha e frieiras, e de seu agradável aroma.

Como objetivo principal, pretende-se avaliar a possibilidade de extração de óleos essenciais em escala laboratorial para isolamento do composto majoritário na espécie *Syzygium aromaticum*, cravo-da-índia, seguindo os princípios de hidrodestilação. Como objetivos específicos, abordar por meio de revisão de literatura, outros métodos de isolamento de óleos essenciais em plantas aromáticas em escala industrial, suas principais características, aplicações e propriedades do cravo-da-índia e apresentar conceitos e teorias importantes em relação aos óleos voláteis e seu controle de qualidade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleos Essenciais

2.1.1 CONCEITO

Óleos essenciais, também chamados de óleos voláteis, são definidos segundo a ISO (International Standart Organization), como produtos obtidos de parte de plantas através de destilação por arraste com vapor d'água ou como produtos obtidos por prensagem dos pericarpos de frutos cítricos (SIMÕES e SPITIZER, 2004). São compostos aromáticos, voláteis, geralmente líquidos e de aparência oleosa à temperatura ambiente, e por esta razão, a designação de óleo. No entanto, existem óleos essenciais que se apresentam sólidos à temperatura ambiente, como é o caso da cânfora. O aroma é quase sempre agradável, porém é importante ressaltar que nem todos os óleos essenciais possuem aroma agradável e nem sempre todas as espécies que os contém apresentam propriedades terapêuticas (TRANCOSO, 2013).

Quimicamente falando, óleo essencial é um óleo natural, com odor distinto, segregado pelas glândulas de plantas aromáticas, obtido por processo físico, cuja estrutura química é formada por carbono, hidrogênio e oxigênio, dando origem a complexa mistura de substâncias, que podem chegar a várias centenas delas, havendo predominância de uma a três substâncias que caracterizam a espécie vegetal em questão. Estas substâncias apresentam estruturas diversas como ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, fenóis e hidrocarbonetos dentre outras, cada qual com sua característica aromática e ação bioquímica (WOLFFENBÜTTEL, 2007).

Sua principal característica é a volatilidade, diferindo-se assim, dos óleos fixos. Eles também são solúveis em solventes orgânicos apolares, como o éter. Em água eles possuem solubilidade limitada, mas suficiente para aromatizar as soluções aquosas, que são denominadas hidrolatos. Possuem sabor acre (ácido) e picante e quando recentemente extraídos são geralmente incolores ou ligeiramente amarelados. Em geral, os óleos essenciais não são muito estáveis, principalmente na presença de ar, luz, umidade, calor e metais. A sua maioria possui índice de refração e são opticamente ativos, propriedades estas usadas na sua identificação e controle de qualidade (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

Estes óleos possuem grande importância industrial e são empregados nas indústrias de perfumaria, cosmética, alimentícia e farmacêutica, sendo geralmente os componentes de ação terapêutica de plantas medicinais (TRANCOSO, 2013).

2.1.2 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA E BIOGÊNESE

A maioria dos óleos essenciais é constituída de derivados de terpenóides ou de fenilpropanóides, sendo que os primeiros preponderam. Os terpenos são um grupo de compostos que devido à sua insolubilidade em água e seu longíquo parentesco com esteróides, são classificados como lípideos (BERGAMASCHI).

Os terpenóides são derivados de unidades do isopreno, conforme Figura 1, e os fenilpropanóides se formam a partir do ácido chiquímico, representado na Figura 2, que forma as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico (LUPE, 2007). Segundo Bergamaschi: “Os terpenóides podem ser considerados como terpenos modificados, onde os grupos metila são rearranjados, removidos, ou são adicionados átomos de oxigênio oxidados”. Estas estruturas constituem também uma grande variedade de substâncias vegetais, sendo que esse termo é empregado para designar todas as substâncias cuja origem biossintética deriva de isopreno. Os compostos terpênicos mais frequentes nos óleos voláteis são os monoterpênicos (cerca de 90% dos óleos voláteis) e os sesquiterpenos (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

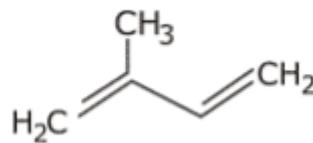


Figura 1 - Fórmula estrutural do Isopreno (metil-buta-1,3 dieno). Fonte: Bergamaschi, p. 2

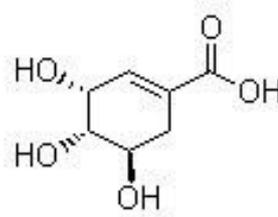


Figura 2 - Fórmula estrutural do Ácido Chiquímico 3,4,5- trihydroxycyclohex-1-ene-carboxylic acid. Fonte: Bergamaschi, p. 2

Outros terpenóides, como os diterpenos, são encontrados apenas em óleos voláteis extraídos com solventes orgânicos. Os monoterpenos podem, ainda, ser divididos em três subgrupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Em cada um destes subgrupos, há ainda outras classificações: hidrocarbonetos insaturados, lactonas, álcoois, aldeídos ou cetonas e tropolonas. As variações estruturais dos sesquiterpenos são da mesma natureza que as precedentes, podendo ser acíclicos, monocíclicos ou bicíclicos. Em cada um destes subgrupos, classificam-se inúmeras substâncias, caracterizadas por cerca de 200 tipos diferentes de estruturas. O número de compostos terpênicos conhecidos ultrapassa a 8000 e como componentes descritos em óleos voláteis é estimado um número superior a 150 monoterpenos e 1000 sesquiterpenos (SIMÕES e SPITIZER, 2004), conforme Figura 3.

Nº de Unidades	Nº átomos de carbono	Esqueletos carbonados dos terpenóides	Nome ou classe
1	5		Isopreno
2	10		Monoterpenóides
3	15		Sesquiterpenóides
4	20		Diterpenóides
5	25		Sesterpenos
6	30		Triterpenóides
8	40		Tetraterpenóides
n	5n		Polisoprenóides

Figura 3 - Síntese de estruturas do isopreno para a formação de terpenóides.

Fonte: Simões e Spitzer, 2004, p. 470

2.1.3 QUIMIOTAXONOMIA E LOCALIZAÇÃO

Óleos voláteis são encontrados em abundância em angiospermas dicotiledôneas, tais como nas famílias Asteraceae, Apiaceae, Lamiaceae, Myrtaceae, Myristaceae, Piperaceae, Rutaceae, entre outras. São raramente encontrados em gimnospermas (exceção de coníferas). Em angiospermas monocotiledôneas, a ocorrência é relativamente rara, com exceção de gramíneas e zingiberáceas (SILVA et al, 2012).

Dependendo da família, os óleos voláteis podem ocorrer em estruturas secretoras especializadas, tais como em glândulas (Lamiaceae), células parenquimáticas diferenciadas (Lauraceae, Piperaceae, Poaceae), canais oleíferos (Apiaceae), ou em bolsas lisígenas ou esquizolisígenas (Pinaceae, Rutaceae). Os óleos voláteis podem ser estocados em certos

órgãos, tais como nas flores (laranjeira, bergamoteira), folhas (capim-limão, eucalipto, louro) ou ainda nas cascas dos caules (canelas), madeira (sândalo, pau-rosa), raízes (vetiver), rizomas (curcuma e gengibre), frutos (anis-estrelado, funcho, erva-doce) ou sementes (noz-moscada). Embora todos os órgãos de uma planta possam acumular óleos voláteis, sua composição pode variar segundo a localização (COLE, 2008).

De acordo com Simões e Sptizer (2004):

[...] Encontram-se em formas de pequenas gotas entre as células das plantas, onde agem como hormônios reguladores e catalisadores, e um exemplo a ser dado é a canela, o óleo retirado das cascas é rico em aldeído cinâmico, enquanto que o das folhas e das raízes são ricos em eugenol e cânfora, respectivamente. Os óleos voláteis obtidos de diferentes órgãos de uma mesma planta podem apresentar composição química, caracteres físico-químicos e odores bem distintos.

2.1.4 FUNÇÕES BIOLÓGICAS

Consoante à Bergamaschi: “As substâncias odoríferas em plantas foram consideradas por muito tempo como “desperdício fisiológico”, porém atualmente, já são conhecidas algumas funções destas substâncias nas plantas”.

Embora existam poucos trabalhos de pesquisa desenvolvidos e publicados sobre o assunto, à vista de que trata-se de uma abordagem relativamente recente, acredita-se que a síntese de alguns terpenóides em vegetais é essencial para seu próprio crescimento. Atualmente são consideradas como principais funções ecológicas atribuídas à estes óleos a inibição da germinação de agentes patogênicos, a proteção contra predadores, água, aumento de temperatura, atração de polinizadores (abelhas e borboletas por exemplo), devido ao forte e intenso aroma exalado pelos mesmos e também contra herbívoros, reduzindo seu apetite para tais plantas (KNAAF e FIUZA, 2010).

Estudos também comprovam um dos motivos pelos quais ocorre a proteção contra predadores e infestantes, devido à toxicidade de alguns componentes contituíntes dos óleos, como por exemplo o mentol e mentona, que são inibidores do crescimento de vários tipos de larvas. É interessante citar ainda que alguns insetos aproveitam-se destas propriedades e sequestram tais substâncias das plantas, para fins defensivos contra predadores (SIMÕES E SPITZER, 2004).

2.1.5 FATORES DE VARIABILIDADE

A composição do óleo essencial de uma planta é determinada geneticamente, sendo geralmente específica para um determinado órgão e característica para o estágio de desenvolvimento, mas as condições ambientais são capazes de causar variações significativas. Segundo Teuscher (apud SIMÕES e SPITIZER, 2004), existem quatro aspectos determinantes de variabilidade, que são citados a seguir:

- **Quimiotipos:** também chamado de raças químicas, sua ocorrência é frequente em plantas ricas em óleos voláteis. Neste determinante, seriam as plantas botanicamente idênticas, mas que diferem quimicamente. Para a catanga-de-mulata (*Chrysanthemum vulgare*), apenas na Hungria, foram caracterizados 26 quimiotipos, com diferenças significativas na composição dos óleos.

- **Ciclo vegetativo:** A concentração de cada um dos constituintes do seu óleo, em determinada espécie, pode variar durante o desenvolvimento do vegetal. Pode se ter como exemplo o *Coriandrum sativum* L. (coentro), onde o teor de linalol é 50% maior nos frutos maduros do que nos verdes.

- **Fatores Extrínsecos:** O ambiente no qual o vegetal se desenvolve e é cultivado também influencia na composição química dos óleos voláteis. Alguns fatores são a temperatura, a umidade relativa, a duração de exposição ao Sol e a intensidade e frequência dos ventos. Quando as estruturas de um vegetal ficam localizadas mais profundamente, a qualidade dos óleos voláteis é mais constante. A hortelã-pimenta (*Mentha x piperita* L., Lamiaceae), quando cultivada em períodos de dias longos e noites curtas, apresenta maior rendimento do óleo, com teor aumentado de mentofurano. E em noites frias, favorecem a formação de mentol. Plantas ricas em óleos vegetais devem ser coletadas preferencialmente, bem cedo pela manhã ou à noite, pois o período de exposição ao Sol pode provocar uma perda quantitativa importante do óleo existente no vegetal. Outros fatores extrínsecos são o grau de hidratação do terreno e a presença de micronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio). É importante ressaltar que cada espécie reage de forma diferenciada, portanto não se pode prever ou estabelecer um único padrão.

- **Processo de obtenção:** A instabilidade dos constituintes dos óleos voláteis explica porque a composição dos produtos obtidos por arraste de vapor d'água difere da mistura dos constituintes inicialmente presentes nos órgãos secretores do vegetal. Durante o processo de destilação, a água, a acidez e a temperatura podem provocar a hidrólise de ésteres, rearranjos, isomerizações, racemizações e oxidações.

2.1.6 EXTRAÇÃO

De acordo com a localização do óleo volátil na planta e a sua utilização, os métodos de extração sofrem variações, os mais comuns são citados a seguir:

2.1.6.1 Enfloração

O processo de enfloração consiste na deposição de pétalas de flores frescas cortadas sobre uma superfície de um preparado especial à base de gorduras, por determinado tempo, até que a gordura se torne saturada com óleo de flores. Em seguida, estas pétalas esgotadas são substituídas por novas até a saturação total, quando a gordura é tratada com álcool. Para se obter o óleo volátil, o álcool é destilado a baixa temperatura e o produto assim obtido possui alto valor comercial. Muito empregado para a obtenção de óleos de rosas e jasmim (GRAMOLELLI JÚNIOR et al, 2006).

2.1.6.2 Destilação de Arraste por Vapor d'Água

Os óleos voláteis possuem tensão de vapor mais elevada que a água, sendo, por isso, arrastados pelo vapor d'água. O óleo volátil obtido, após separar-se da água, deve ser seco com Na_2SO_4 anidro. Este procedimento, embora clássico, pode levar à formação de resíduos em função da alta temperatura empregada (SIMÕES E SPITZER, 2004). Devido a estas altas temperaturas, não é recomendável o emprego deste método para flores, pois estas se decompõem facilmente em presença de calor. Em nível industrial, a destilação por arraste de vapor, segue os mesmos princípios do aparelho de Clevenger, porém em maiores dimensões. Processa-se numa caldeira de destilação com um prato perfurado, sobre o qual é depositada a massa vegetal em mistura com água, em outra caldeira carregada somente com água há um fornecimento de calor para a geração do vapor, este vapor é injetado na parte inferior da caldeira contendo o vegetal e arrasta o óleo essencial por meio de um condutor, que passa por

uma serpentina de resfriamento e atravessa o prato perfurado, condensando a mistura óleo-água (GRAMOLELLI JÚNIOR et al, 2006).

2.1.6.3 Hidrodestilação

A hidrodestilação consiste em volatilizar e em seguida condensar uma mistura de vapor d'água com os componentes voláteis do vegetal. Este processo é bastante eficiente para obter informações referentes ao processo industrial de destilação por arraste de vapor (SARTOR, 2009).

A diferença entre a hidrodestilação e a destilação por arraste de vapor d'água, é que na primeira, a massa vegetal está submersa na água, já na segunda, o vapor passa pela matéria-prima (CHAVEZ, 2007).

2.1.6.4 Extração com Solventes Orgânicos

Os óleos essenciais são extraídos, preferencialmente, com solventes apolares (éter, éter de petróleo ou diclorometano). O material é colocado dentro de extratores em temperaturas adequadas com o solvente, e este penetra nas flores e dissolve-lhes o perfume natural e também ceras e corantes. Este é um método mais eficaz do que o de destilação, pois reproduzem mais fielmente o aroma da planta, no entanto, sua aparelhagem é muito complexa e seu custo é muito elevado, portanto, dependendo do caso, torna-se inviável. (GRAMOLELLI JÚNIOR et al, 2006).

2.1.6.5 Prensagem (ou Expressão)

Esse método é empregado para a extração de óleos voláteis de frutos cítricos. Os pericarpos destes frutos são prensados e a camada que contém o óleo volátil é separada. Posteriormente, o óleo é separado da emulsão formada com a água através de decantação, centrifugação ou destilação fracionada (SIMÕES E SPITZER, 2004).

2.1.6.6 Extração por CO₂ Supercrítico

Este método permite recuperar os aromas naturais de vários tipos e não somente óleo volátil, de modo bastante eficiente e, atualmente, é o método de escolha para extração

industrial de óleos voláteis. Nenhum traço de solvente permanece no produto obtido, tornando-o mais puro do que aqueles obtidos por outros métodos. Para tal extração, o CO₂ é primeiramente liquefeito através de compressão e, em seguida, aquecido a uma temperatura superior a 31°C. Nesta temperatura, o CO₂ atinge um quarto estado, no qual sua viscosidade é análoga a de um gás, mas sua capacidade de dissolução é elevada como de um líquido. Uma vez efetuada a extração, faz-se o CO₂ retornar ao estado gasoso, resultando na sua total eliminação (SIMÕES E SPITZER, 2004). É o tipo de extração mais eficaz em comparação com os anteriores, à exceção do alto custo, já que os equipamentos devem ser muito resistentes (GRAMOLELLI JÚNIOR et al, 2006).

2.1.7 TRATAMENTO

O tratamento de óleos essenciais consiste em eliminar possíveis componentes irritantes ou com odor desagradável presente nestas substâncias, objetivando a obtenção de um produto final com maior valor comercial. Como métodos são empregados a retificação, a seco ou por jato de vapor d'água sob pressão reduzida. Existe um processo de retificação especial, que permite a desterpenização, ou seja, retira os hidrocarbonetos terpênicos. Além disso, a cromatografia de exclusão também é muito utilizada, para separar os óleos voláteis dos outros componentes lipofílicos não voláteis, e até mesmo um fracionamento dos mono- e sesquiterpenos (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

2.1.8 CONSERVAÇÃO

Conforme descrito por Simões e Spitzer (2004):

A relativa instabilidade das moléculas que constituem os óleos voláteis torna difícil sua conservação. A deteriorização dos óleos voláteis reduz seu valor comercial, além de constituir um fator de risco quando eles são destinados ao uso externo, já que podem causar alergias ou dermatites de contato. Alterações ocorrem principalmente, por reações de oxidação e de polimerização. Um fenômeno particular de deterioração é conhecido como resinificação e consiste na oxidação ao ar, sob a luz, com conseqüente mudança de odor, sabor, cor e viscosidade [...]

Os óleos essenciais devem ser conservados dessecados com Na₂SO₄ anidro e livres de impurezas insolúveis. Seu armazenamento deve ser feito em frascos de pequeno volume, feitos de alumínio, aço inoxidável ou vidro âmbar, já que tais substâncias são opticamente ativas e podem sofrer variações quando expostos à luz, de preferência hermeticamente fechados e sua estocagem deve ser realizada a baixas temperaturas, preferencialmente em atmosfera de nitrogênio. O uso de recipientes plásticos, vedações de borracha ou couro devem

ser evitadas, já que estes materiais podem liberar substâncias contaminantes ao produto, no caso o óleo, acarretando em uma perda significativa de seu valor comercial (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

2.1.9 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE

O controle de qualidade é essencial no comércio dos óleos voláteis, primeiramente porque estes apresentam diversos fatores de variabilidade em sua composição. Além disso, para evitar possíveis falsificações, adulterações e para a identificação correta de seus componentes e origem, torna-se tão necessária e importante a avaliação da qualidade destes produtos.

Steinegger e Hansel descrevem que desde os tempos mais antigos já é conhecida a adulteração e até mesmo a falsificação de óleos voláteis (apud SIMÕES e SPITIZER, 2004). As consequências deste tipo de fraude ao consumidor podem ser negativas. Portanto, deve-se ter uma atenção especial para este tipo de problema. Os principais procedimentos usados para falsificar óleos voláteis são:

- adição de compostos sintéticos, de baixo preço, tais como álcool benzílico, ésteres do ácido ftálico e até hidrocarbonetos clorados;
- mistura do óleo volátil de qualidade com outros óleos de menor valor para aumentar o rendimento;
- adição das substâncias sintéticas que são os compostos principais do óleo em questão;
- falsificação completa do óleo através de misturas de substâncias sintéticas dissolvidas num veículo inerte.

Consoante Karl (apud SIMÕES E SPITIZER, 2004), dentre os óleos voláteis disponíveis no mercado, cerca de 80% não apresentam sua composição original, e este número se deve a grande variedade de estratégias de falsificação.

Os procedimentos empregados no controle da qualidade de matérias-primas vegetais ricas em óleos voláteis, geralmente estão codificados em farmacopéias. São realizados exames morfológicos e microscópicos comuns, pode-se também realizar a visualização *in situ* dos óleos voláteis, através de corantes lipofílicos apropriados, embora não-específicos. A avaliação quantitativa e qualitativa também compreende análises do óleo em Cromatografia em Camada Delgada (CCD), Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

2.1.9.1 Testes Organolépticos

O odor é a característica mais evidente de um óleo essencial. O olfato do ser humano é muito potente e por isso, pode ser até mais sensível do que muitos métodos instrumentais, quando treinado. Podem ocorrer casos em que, ao triturar o material vegetal, pode-se reconhecer falsificações somente pelo aroma, que são dificilmente detectáveis através de análise anatômica com lupa. Porém, existe a desvantagem que é dada pela falta de objetividade, já que a descrição verbal de um odor é extremamente difícil e pode variar de acordo com o indivíduo. Muitas Farmacopéias exigem que a análise organoléptica seja feita por comparação direta do óleo volátil em questão com a planta da qual o óleo foi extraído. Para isto, é necessário que o analista tenha uma certa experiência para poder expressar fielmente o verdadeiro odor presente na amostra de óleo essencial. A metodologia empregada no teste organoléptico de odor em óleos essenciais, é efetuada através de sua aplicação em papel de filtro apropriado, que deve ser inalado várias vezes durante sua evaporação, no entanto apenas com muito treino é possível distinguir cada componente presente na amostra, já que estes possuem temperaturas e tempos de volatilização diferentes. Quando o aroma exalado está fraco ou desagradável, significa que a substância já perdeu grande parte de seus componentes voláteis ou que houve degradação química ou microbiana, provenientes de má conservação (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

2.1.9.2 Controle da Identidade e Pureza

Avaliar uma matéria-prima rica em óleo volátil não consiste apenas na disposição de informações isoladas, referentes às características de sua substância majoritária, mas sim na obtenção de informações analíticas sobre a identidade e pureza destes compostos. Caso os resultados sejam iguais aos encontrados na literatura, a possibilidade de falsificação torna-se mínima. Para controle de pureza de óleo volátil, Hartke, Stahl e Schild, Böhme e Hartke propõem vários métodos de rotina (apud SIMÕES e SPITIZER, 2004):

- **Fração solúvel em água:** este método detecta a presença de substâncias polares, tais como alcoóis, glicóis, éteres de glicol e acetato de glicerila. Neste teste o óleo é adicionado a uma solução saturada de NaCl e após, misturar-se as duas fases, o volume da fase oleosa não deve alterar-se. Caso isto ocorra, é indicativo da presença de substâncias solúveis em água. A verificação da presença de água consiste em um teste simples, especificado pela maioria das

Farmacopéias, em que deve ser observada uma possível turvação quando se adiciona CS₂ ao óleo.

- **Hidrocarbonetos halogenados:** neste método é utilizada uma placa de porcelana onde o óleo volátil é mineralizado. Quando o óleo volátil contém hidrocarbonetos halogenados, forma-se um resíduo de sais de cloreto, solúvel em ácido nítrico e que há precipitação na forma de cloreto de prata, quando são adicionadas algumas gotas de uma solução de nitrato de prata.

- **Metais Pesados:** neste teste ocorre a extração do óleo volátil com uma solução de HCl diluída. É feita a adição de tiocetamida em solução tamponada, na fase aquosa, e esse reagente libera íons sulfito, que são usados para a detecção de metais pesados.

- **Ésteres de ácido ftálico:** trata-se de um método onde é realizada uma saponificação com uma solução etanólica de KOH. Nos casos de falsificação há ocorrência de precipitado cristalino formado pelo ftalato de potássio que não é solúvel em etanol.

- **Resíduo de evaporação:** neste método o resíduo é obtido após aquecimento em banho-maria, durante um tempo definido. Com isso pode-se observar a qualidade do óleo volátil, pois se houver resíduo significa má qualidade do óleo. A partir daí se torna facilmente detectável a presença de óleos fixos ou de outras substâncias pouco voláteis. É comum a presença de produtos pouco voláteis em óleos oxigenados ou polimerizados (antigos ou mal armazenados). Também é possível detectar a adição de óleos fixos nos óleos voláteis colocando uma gota do óleo em papel de filtro, onde deve ser observado a presença de mancha; se houver, significa que ocorreu adição.

- **Miscibilidade em etanol:** é um método que permite a detecção de falsificações com óleos fixos, óleos minerais ou outro óleo volátil. Para cada óleo volátil natural, existe um valor que indica sua miscibilidade numa solução de etanol/água (20°C), em que o óleo volátil é miscível de forma transparente ou opalescente.

2.1.9.3 Análise Quantitativa dos Componentes de Óleos Essenciais

Consoante à Simões e Spitzer (2004), os óleos essenciais são constituídos de estruturas químicas muito complexas. Em função disto, existe uma grande variedade de métodos de análise para quantificar as substâncias presentes em cada óleo diferente. Abaixo, serão listados os principais:

- **Ponto de solidificação:** este método também pode ser aplicado para análises qualitativas, quando a substância principal também está em maior quantidade. Consiste na avaliação do ponto de solidificação dos componentes do óleo. Para a concentração de eucaliptol, esse procedimento é bastante empregado.

- **Determinação alcalimétrica de alcoóis terpênicos após acetilação:** este método toma como base, o fato de que durante uma acetilação em piridina, determinada quantidade de anidro acético é consumido, e esta quantidade pode ser quantificada através de uma titulação com NaOH. O volume gasto desta base em uma análise em branco permite calcular a quantidade necessária de ácido acético para esterificar os alcoóis livres, gerando um padrão a ser comparado numa análise com a própria amostra. O principal óleo que emprega este método é o mentol.

- **Determinação de terpenóides cetônicos e aldeídicos através de titulação oximétrica:** durante a transformação das cetonas para oxima com cloridrato de hidroxilamina, é liberada uma quantidade equivalente de prótons, que são titulados com uma solução etanólica de hidróxido de sódio. O citral, substância majoritária de frutos cítricos, é o principal constituinte que emprega este método de análise quantitativa.

- **Determinação volumétrica de fenóis:** Esta determinação baseia-se no fato de que os fenóis formam íons fenolatos em meio alcalino. Quando estes fenóis estão presentes nos óleos voláteis, uma solução alcalina provoca uma redução de volume proporcional ao teor de compostos fenólicos. Além disto, caso esta mistura de álcali e óleo seja aquecida, pode-se obter a saponificação dos ésteres dos fenóis. Dessa forma, é possível determinar o teor de eugenol livre e esterificado em óleos de cravo-da-índia, timol e carvacrol no óleo de tomilho.

- **Determinação espectrofotométrica:** este método permite quantificar substâncias que

absorvem luz UV ou visível, ou ainda, substâncias que podem ser transformadas em compostos corados através de reagentes cromogênicos. Na determinação de azulenos em óleos de camomila esse procedimento é bastante empregado. Contudo, geralmente as substâncias de interesse estão contidas em quantidades insuficientes, ou não absorvem luz, impossibilitando o uso da espectrofotometria. Neste caso, são utilizadas substâncias que podem ser identificadas com maior facilidade, no entanto, com maior risco de que a adulteração ou falsificação não seja percebida.

2.1.9.4 Análise de Teor Volátil em Drogas Vegetais

Várias Farmacopéias especificam para cada planta um teor mínimo de óleo essencial. São utilizados métodos baseados na grande volatilidade dos óleos voláteis, arrastados por vapor d'água, para avaliar esse teor. O aparelho de Clevenger é muito utilizado neste caso (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

2.1.9.5 Análise por Cromatografia

A cromatografia em camada delgada (CCD) é o método mais empregado na identificação dos constituintes do óleo essencial, devido à sua alta eficácia e eficiência, uma vez que, através da CCD é possível obter diversas informações analíticas referentes à amostra em curtos espaços de tempo, com pequenas quantidades de amostra (menos de 1µL). Não exige equipamentos sofisticados, conseqüentemente não possui custos elevados e possibilita a confirmação da identidade e na detecção de falsificações em óleos essenciais.

Para este método são utilizadas placas de gel de sílica como fase fixa, e como fase móvel um solvente específico para cada caso. As placas são submetidas à luz UV e em seguida reveladas com a fase móvel, gerando manchas de cores e intensidades diferentes, que auxiliam na visualização dos componentes do óleo. Além disto, através desta variação de intensidade, também é possível realizar testes semi quantitativos, em que são aplicados padrões de concentração conhecida ao lado da amostra, e após revelação, são comparadas as manchas da amostra e do padrão.

A cromatografia gasosa é o método de escolha para separar e quantificar substâncias componentes de óleos voláteis. Como os óleos são suficientemente voláteis, a amostra é somente solubilizada em solventes como hexano, antes de ser injetada no cromatógrafo. Para

a separação, utilizam-se colunas capilares. As colunas empacotadas são obsoletas para a análise de óleos voláteis (SIMÕES e SPITIZER, 2004).

Abaixo, na Figura 4, é apresentado um Cromatograma encontrado na literatura, que serve como um comparativo para os Cromatogramas que serão obtidos neste trabalho.

Este Cromatograma representa o método por padronização interna, que pode ser utilizado para análises quantitativas com pouca reprodutibilidade, como no caso das injeções manuais (LIGIERO, 2009).

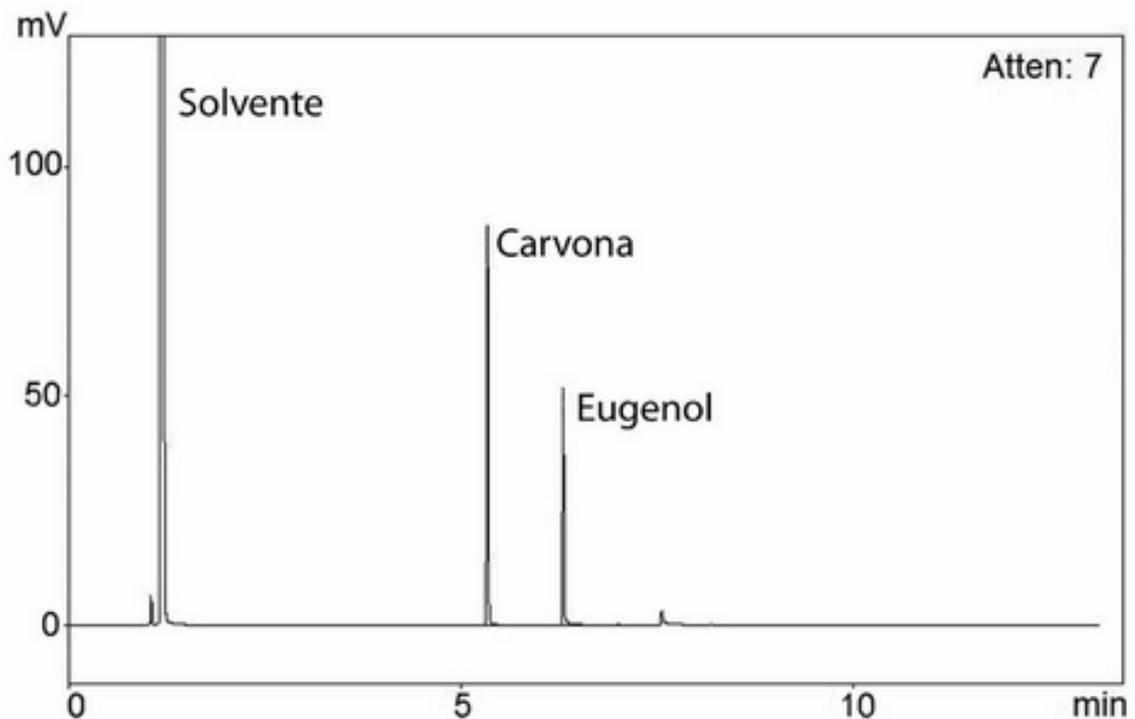


Figura 4 - Cromatograma Padrão, utilizando padronização interna. Fonte: LIGIERO, 2009.

O padrão interno empregado, neste caso a carvona, deve ser altamente puro, quimicamente semelhante ao analito de interesse e seu pico deve ser bem resolvido em relação aos demais constituintes da amostra, por isso não pode reagir com nenhum de seus componentes (LIGIERO, 2009).

Além disto, este Cromatograma comprova a possibilidade de separação do eugenol e solvente em Cromatografia Gasosa.

Além da cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/HPLC), também vem sendo bastante explorada atualmente na análise de óleos essenciais.

2.1.9.6 Teor de Água por Titulação Karl Fischer

Existem alguns tipos de ensaios para determinar teor de água, porém um dos mais precisos é a titulação coulométrica de Karl Fischer. Neste método emprega-se metanol e reagente de Karl Fischer.

O reagente de Karl Fischer é preparado com iodo, dióxido de enxofre, metanol ou éter glicólico e piridina. No entanto já existem fabricantes que não acrescentam piridina à solução (ABNT, 2010).

O aparelho de Karl Fischer é provido de uma bureta e um frasco de titulação em sistema fechado, com eletrodo duplo de platina, bastão magnético (peixinho) e sensor eletromagnético. Em proporção direta com a água presente na amostra, o iodo da solução de Karl Fischer, é reduzido a iodo incolor. O ponto final eletrométrico se dá quando o eletrodo detecta a presença de iodo livre no frasco de titulação, quando o conteúdo do frasco passa de amarelo para âmbar, momento no qual o aparelho apresenta o resultado (%) em seu display (ABNT, 2010).

2.1.9.7 Teste de Bayer

Reagindo o eugenol com permanganato de potássio 0,05 mol/L, ocorre uma reação de oxidação, que causa a quebra da dupla ligação fora do anel aromático. O dióxido de manganês (MnO_2), subproduto da reação e precipitado, é o responsável pelo desenvolvimento da coloração marrom-amarelada, confirmando a presença do composto aromático de função fenólica, eugenol (MORRISON, 1996).

2.1.10 PESQUISA E MERCADO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Segundo Dias (apud SOUZA et al, 2010), a magnitude da biodiversidade brasileira é imensa. Estima-se a existência de mais de dois milhões de espécies distintas, sendo catalogadas 55.000 dentre 350.000 a 550.000 no mundo. No Brasil, somente na Floresta Amazônica há a concentração de 16% das espécies de plantas encontradas no planeta (KNAAK e FIUZA, 2010).

Devido à enorme riqueza da flora brasileira, o estudo destas espécies torna-se uma alternativa cada vez mais importante na agricultura nacional, pois valoriza o extrativismo na zona rural, gerando empregos. Além disto, também servem como objeto de estudo no desenvolvimento de cura e prevenção de doenças (CORREIA; apud SOUZA et al, 2010).

De acordo com Bizzo et al, (2009, p. 589) o país apresenta lugar de destaque ao lado da Índia, China e Indonésia que são considerados os 4 maiores produtores mundiais, e essa posição deve-se à produção de óleos cítricos, como laranja, limão e lima, matérias-primas na indústria de sucos, sendo que em 2004, o Brasil contribuiu com 5% do total de óleos importados no mundo. Antigamente o Brasil exportava óleos de pau-rosa, sassafrás e menta, entretanto atualmente passou apenas à condição de importador.

Levando em consideração que o mercado de óleos essenciais gira em torno de dólares (US\$), o crescimento do volume de produção e consumo destas substâncias no país aumentou significativamente de R\$ 4,9 bilhões, em 1996 para R\$ 21,7 bilhões (cerca de US\$ 12 bilhões), em 2008. Além disto, os óleos voláteis são indispensáveis na indústria de perfumaria, produtos de limpeza, de alimentos, química e de medicamentos, setores dominantes na realidade atual (BIZZO, et al, 2009). Conforme Figura 5, Quadros 1 e 2.

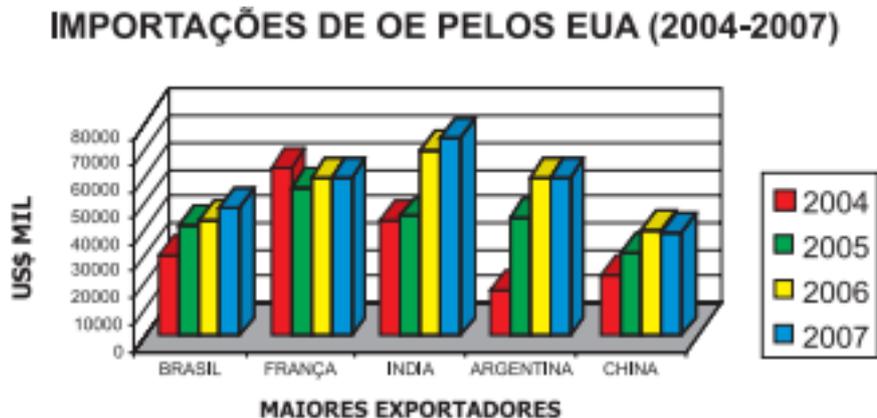


Figura 5 - Crescimento das importações de óleos essenciais pelos EUA de 2004 a 2007. Fonte: BIZZO et al, (2009)

Quadro 1 - Principais óleos essenciais no mercado mundial. Fonte: Adaptado de BIZZO et al, (2009)

Oleo essencial	Espécie
Laranja (Brasil)	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck
Menta japonesa (Índia)	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>piperascens</i> Maliv. ex Holmes
Eucalipto (tipo cineol)	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>E. polybractea</i> R.T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e <i>C. nardus</i> (L.) Rendle
Hortelã-Pimenta	<i>Mentha x piperita</i> L.
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N.L., Burn.
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.
Cravo-da-índia	<i>Syzygium Aromaticum</i> (L.) Merr. e L. M. Perry
Cedro (EUA)	<i>Juniperus virginiana</i> L. e <i>J. aschei</i> Buchholz
Lima destilada (Brasil)	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle
Spearmint (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L.
Cedro (China)	<i>Chamaecyparis funebris</i> (Endl.) Franco
Lavandim	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric ex Loisel
Sassafrás (China)	<i>Cinnamomum micranthum</i> (Hayata) Hayata
Cânfora	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J. Presl.
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L.
Grapefruit	<i>Citrus paradisi</i> Macfady
Patchouli	<i>Pogostemon cablin</i> (Blanco) Benth.

Quadro 2 - Importação de óleos essenciais pela União Europeia, em 2004, de países em desenvolvimento. Fonte: Adaptado de BIZZO et al, (2009)

OE	Importação (US\$) milhões	País
Laranja	62	Brasil (38%), Cuba (2%), África do Sul (1%)
Limão	57	Argentina (50%), México (4%), Brasil (3%)
Hortelã-pimenta	55	Índia (12%), China (15%)
Outras mentas	38	Índia (12%), China (15%), Marrocos (1%)
Outros cítricos	37	Brasil (5%), Cuba (5%) África do Sul (20%)
Lavanda	19	China (3%), Geórgia (1%)
Lima	18	México (33%), Peru (14%), Brasil (4%), Argentina (2%)
Bergamota	15	Costa do Marfim (4%)
Cravo-da-índia Melaleuca (niauli)	15	Madagascar (26%), Comores (18%), Maiote (9%)
Gerânio	8	Egito (34%), China (24%), África do Sul (2%)
Vetiver	8	Haiti (56%), Indonésia (9%), Índia (2%)
Jasmim	5	Egito (44%), Índia (28%), Madagascar (1%)
Total	601	China (6%), Brasil (5%), Argentina (5%), Índia (5%)

Para Souza et al, (2010), apesar de o Brasil ser o terceiro maior exportador de óleos essenciais do mundo, infelizmente existem diversos problemas a serem considerados, como falta de manejo no extrativismo, falta de investimentos governamentais e representatividade nacional, o que ocasiona em um baixo padrão de qualidade dos produtos e em um quadro estagnado do setor.

Todavia, para beneficiar esse setor, recentemente foi fundado a Associação Brasileira de Produtores de Óleos Essenciais (ABRAPOE), cuja busca principal é colaborar na aproximação entre os produtos e os centros de pesquisa nacionais, para agregar qualidade aos produtos finais. Os fatores econômicos são os únicos a gerenciarem o setor, já que o domínio destas conversões é importante para tornar o comércio de óleos essenciais mais lucrativo, agregando-se tecnologia química ao processo (SOUZA, 2010).

Consoante à Knaak e Fiuza (2010), vale ressaltar ainda que menos de 1% das espécies da flora brasileira é conhecida quanto à sua composição química, por essa razão tornam-se necessárias avaliações criteriosas quanto à exploração destas substâncias, como seus efeitos toxicológicos, sua capacidade de extração, aplicação em campo, conservação e seletividade dos vegetais.

2.2 Cravo-da-índia e o Eugenol

O cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) é o botão seco da flor pertencente à família *Myrtaceae* de origem das ilhas Molucas, localizadas na Indonésia, e a denominação do constituinte majoritário de seu óleo essencial é eugenol. É uma planta tropical de porte arbóreo com copa alongada característica e que pode medir em média 8 a 10 metros de altura. Seu ciclo vegetativo é longo, podendo alcançar mais de cem anos (AFFONSO et al, 2012).

Conforme Mazzafera (2003): “O cravo é constituído de Eugenol, Acetato de eugenol, Beta-cariofileno, Ácido oleânico, Triterpeno, Benzaldeído, ceras vegetais, Cetona, Chavicol, resinas, taninos, ácido gálico, esteróis, esteróis glicosídicos, kaempferol e quercetina”, conforme Quadro 3, ressaltando o principal consituente (eugenol).

O cravo-da-índia é picante ao paladar e possui um forte aroma. A ilha de Zanzibar, que faz parte da Tanzânia, é o maior produtor mundial de cravo, além de Madagascar e Indonésia. Uma curiosidade é seu nome - cravo, em português, deriva da palavra latina *clavus*, que significa “prego”, devido a sua aparência física (AFFONSO et al, 2012).

De acordo com a IUPAC a nomenclatura para o eugenol é 4-Alil-2-Metoxifenol; sua fórmula molecular: $C_{10}H_{12}O_2$; peso molecular: 164,20 g/mol; ponto de ebulição:

255°C; densidade: 1,0664 g/L; suas características físicas: líquido incolor ou amarelado, solúvel em álcool etílico, éter, clorofórmio e óleo, pouco solúvel em água e forte odor (MAZZAFERA, 2003), sua fórmula molecular é apresentada na Figura 6.

Quadro 3 - Teores de constituintes do óleo de cravo identificados e quantificados por Cromatografia Gasosa. Fonte: Adaptado de AFFONSO, 2012

Componentes	% área				
	FF*	FSS*	FSE*	Pen*	BFS*
Eugenol	82,47	87,07	82,64	90,41	88,38
β - Cariofileno	10,78	8,29	10,45	3,61	0,64
α - Humuleno	1,44	1,08	1,63	0,60	-
Acetato de eugenila	1,89	-	-	3,76	10,98
Óxido de cariofileno	0,47	-	0,51	-	-
Classes	FF*	FSS*	FSE*	Pen*	BFS*
Fenilpropanóides	84,36	87,07	82,64	94,17	99,36
Sesquiterpenos não oxigenados	12,22	9,37	12,08	4,21	0,64
Sesquiterpenos oxigenados	0,47	-	0,51	-	-
Total identificado (%)	97,05	96,44	95,23	98,38	100,0

*FF: Folhas frescas; FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa, Pen: Pedúnculos e BFS: Botões florais secos de *S. aromaticum*

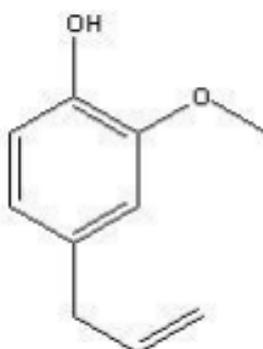


Figura 6 - Estrutura química molecular do eugenol. Fonte: Santos, 2010

No Brasil, a Bahia é o principal produtor comercial, principalmente na região do baixo sul, em cidades como Valença, Ituberá, Taperoá, Camamu e Nilo Peçanha. De acordo com o Centro de Extensão Rural da Ceplac, a área plantada é estimada em cerca de 8.000 hectares e produção de 4.000 toneladas. É uma cultura de grande importância socioeconômica para os municípios produtores, já que a maioria dos agricultores que cultivam o craveiro é de mini e pequenos produtores (LOPES et al, 2010).

Segundo Affonso et. al., (2012), os principais produtos obtidos dessa planta no mercado nacional atualmente, além do uso de seu botão seco na culinária, são o óleo puro propriamente dito ou derivados dele, cujas principais aplicações são como anestésicos locais e como antissépticos em odontologia. No entanto, existem muitas patentes que envolvem

pesquisas relacionadas a usos diversos desse composto, desde lenços umedecidos com aroma de eugenol e filtros solares, até inseticidas e dispositivos de liberação programada contendo uma mistura de agentes repelentes, que incluem o óleo de cravo-da-índia em sua composição.

Além de apresentar várias aplicações, como ditas acima, o eugenol também é utilizado na composição de perfumes à base de cravo, como flavorizante de bebidas não alcoólicas, gomas de mascar, doces, sorvetes, chocolates, produtos de panificação, gelatinas e pudins, além de matéria-prima para a obtenção de baunilha (LINARD, 2008), e as pequenas flores em forma de botão quando desidratadas, são usadas como especiaria, para fins medicinais e cosméticos (LOPES et al, 2010).

Em escala laboratorial, o eugenol é extraído principalmente por hidrodestilação, já nas indústrias, prefere-se a utilização do sistema de destilação por arraste de vapor. Todavia, métodos de extração com solventes e com CO₂ supercrítico também podem ser empregados, quando se pretende resultados mais eficazes (AFFONSO et al, 2012).

O eugenol é um composto aromático muito eficiente que vem despertando o interesse dos cientistas devido a sua lipossolubilidade, baixa toxicidade e por possuir atividades biológicas (LINARD, 2008).

Segundo os fabricantes Vimonti e Bioessência, o preço do óleo essencial de cravo-da-índia no comércio, numa quantidade correspondente a 10 mL de produto 100% puro, custa em média R\$ 26,90.

2.2.1 APLICAÇÕES E PROPRIEDADES

O óleo essencial de cravo-da-índia possui uma infinidade de aplicações, dentre elas as terapêuticas. Para Linard (2008), essa substância:

Possui várias propriedades farmacológicas, dentre elas podemos destacar: antimicrobiana, anti-inflamatória, antioxidante, modulador de respostas imunes, anticarcinogênica, cardiovasculares, antinociceptiva e anestésica local. Podemos destacar também atividade espasmolítica, antisséptica, relaxante muscular, redutor de edema de língua induzido por envenenamento de plantas, atividade anti-helmíntica em ruminantes, antipirética (quando administrado periférica ou centralmente reduzindo a febre por ação central, igualmente ao acetaminofeno).

Segundo testes realizados com ratos de laboratório, o extrato etanólico de *Syzygium aromaticum* atua no Sistema Nervoso Central (SNC) do indivíduo estimulando a libido em seu organismo. Isso se deve ao fato da existência de compostos fenólicos e esteroídicos no extrato etanólico, portanto o cravo-da-índia apresenta propriedades afrodisíacas. Sua

utilização como anestésico em odontologia também é uma aplicação muito consagrada, devido ao fato de não irritar a mucosa bucal e possuir grande facilidade de decomposição no meio ambiente (AFFONSO, 2012). Sua função anestésica se dá porque o eugenol inibe a atividade nervosa através de sua penetração no feixe nervoso, bloqueando a geração e a condução do impulso nervoso, promovendo o efeito analgésico e anestésico local. Após sua remoção, há um retorno da normalidade do local, passando tal efeito (LINARD, 2008, p. 26).

Vale ressaltar ainda que o óleo essencial de cravo-da-índia vem sendo muito empregado como repelente contra o mosquito *Aedes aegypti*, devido à sua ação eficaz na pele humana (AFFONSO, 2012).

2.2.2 TOXIDADE E INTERFERÊNCIA DO *SYZYGIUM AROMATICUM*

Toda substância, do ponto de vista toxicológico, é considerada tóxica conforme suas condições de exposição, como dose administrada ou absorvida, tempo e frequência de exposição e vias de administração. Assim sendo, é muito importante conhecer as formas seguras de sua utilização, afim de se prevenir possíveis efeitos indesejados (VALENTE, 2010). No Quadro 4 é apresentada a verificação da letalidade progressiva do extrato etanólico de cravo-da-índia diluído em solução fisiológica para via intraperitoneal em ratos, apresenta um estudo realizado, também com ratos, apontando sintomas frequentes observados em uma dada exposição ao eugenol.

Quadro 4 - Verificação da letalidade progressiva do extrato etanólico de cravo-da-índia diluído em solução fisiológica para via intraperitoneal em ratos. Fonte: Adaptado de AFFONSO, 2012.

Dose (mg/Kg)	Sintomas	Mortalidade
500 e 437,5	Piloereção, edema de focinho, proptose, contorções abdominais, baixas excreções urinárias, excreções fecais com muco, redução da frequência respiratória, distensão abdominal e agressividade.	Acima de 80% dos grupos
187,5; 250 e 375	Piloereção, palidez generalizada, agitação motora e posterior sonolência, lacrimejamento, convulsões, contorções abdominais, dispnéia, baixa diurese e excreção fecal intensa.	Entre 33 e 67% das amostras
137,5 e 180	Ausência de diurese, excreção fecal abundante, redução da frequência respiratória, alterações de marcha e tremores leves.	Abaixo de 17%

3 MÉTODO

3.1 Materiais e Vidrarias

Para a parte experimental deste trabalho, os seguintes materiais e substâncias empregados foram:

Reagentes:

- Aproximadamente 200 g de cravo-da-índia;
- Água destilada;
- Permanganato de potássio;
- Álcool etílico PA;
- Éter etílico PA;
- Acetona PA;

Equipamentos e vidrarias:

- Espátula metálica, balança analítica;
- Bico de Bunsen,
- Liquidificador;
- 1 Tela de amianto;
- 1 balão de fundo chato de 250 mL;
- 2 béqueres de 100 mL;
- 4 frascos de vidro âmbar de 100 mL e 4 de 10 mL;
- 4 balões volumétricos de 25 mL;
- 1 termômetro;
- 1 proveta de 100 mL;
- 1 condensador de vidro de tubo reto;
- Pérolas de vidro;
- 2 suportes universais;
- 2 garras;
- Mangueiras para conexão;
- 1 pipeta de Pasteur;
- 5 funis de separação;
- 1 micro-seringa de 10 μ L;

- Cromatógrafo Gasoso CG modelo CP 3800 da Varian;
- Cilindros de gás: Nitrogênio, Hidrogênio e Ar Sintético.

Obs: Os botões secos de cravo-da-índia foram adquiridos no Mercado Municipal da cidade de Taubaté.

3.2 Procedimentos

Foram realizados seis testes de destilação, sendo que os volumes de água e as massas de cravo-da-índia utilizadas podem ser observadas segundo a Tabela 1.

Tabela 1 - Massas de cravo-da-índia e seus respectivos volumes de água, para cada teste

<i>Teste</i>	<i>Massa vegetal (g)</i>	<i>Volume de água (mL)</i>
1	20,4685	100
2	20,4775	100
3	25,2700	150
4	30,1097	180
5	35,0023	200
6	42,6211	230

A Figura 7 ilustra o sistema de hidrodestilação adotado nestes procedimentos.



Figura 7 - Sistema de destilação simples, com princípios de hidrodestilação.

A massa vegetal de cravo-da-índia, primeiramente foi triturada em liquidificador, para maximizar a obtenção de seu óleo, devido ao aumento de sua superfície de contato. Em seguida, o material em pó foi depositado no balão de fundo chato juntamente com água destilada e as pérolas de vidro, com posterior homogeneização da mistura por agitação manual.

Foram acopladas as mangueiras ao destilador e a mangueira do condensador a uma torneira. Acendeu-se a chama do bico de bunsen e por fim aguardou-se uma hora desde o ponto de ebulição da mistura e obtenção da primeira gota, sendo que o primeiro destilado foi coletado em um béquer de 100 mL, e em frascos de vidro âmbar de 100 mL nos demais.

O primeiro destilado foi separado em béquer de 100 mL para a realização do teste de Bayer, cuja reação caracteriza o grupo funcional da dupla ligação presente na substância analisada, no caso o eugenol. Para isso, foram adicionadas algumas gotas de solução de permanganato de potássio 0,05 mol/L recém- preparada, com o auxílio da pipeta de Pasteur. Observou-se o ocorrido e posteriormente essa amostra foi descartada.

O segundo destilado foi colocado em funil de separação com aproximadamente 50 mL de éter etílico PA, para separar o óleo da água, já que o solvente apolar é solúvel no óleo. Contudo, houve perda do material devido à formação de uma emulsão estável, por isso optou-se por realizar a separação direta nas demais amostras.

Os demais destilados foram colocados em funis de separação para separar o óleo da água, sendo que o óleo foi coletado em frascos âmbar de 10 mL e reservado (Figura 8). O óleo, neste caso, apresenta maior densidade que a água, por isso, permaneceu na parte inferior.



Figura 8 - Funil de separação contendo a mistura óleo-água.

Posteriormente, foram preparadas soluções de proporção aproximada 1:50 para injeção no Cromatógrafo Gasoso, em 4 balões volumétricos de 25 mL. A amostra 6 foi a única cuja massa foi inferior à proporção dada. Devido à pequena quantidade de material obtido, o volume foi completado com álcool etílico PA (Tabela 2).

Tabela 2 - Massas de óleo para o preparo das soluções a serem injetadas no Cromatógrafo Gasoso

<i>Teste</i>	<i>Massa de óleo (g)</i>
1	-
2	-
3	0,5160
4	0,5193
5	0,5325
6	0,2220

As válvulas dos cilindros de hidrogênio, ar sintético e nitrogênio, localizados na parte de fora do laboratório e os reguladores de fluxo localizados dentro do laboratório, foram abertos, o computador e o Cromatógrafo foram ligados.

Para a análise do eugenol por Cromatografia gasosa, foi criado um programa em específico para essa análise, seguindo as condições conforme Pinto (2006):

- Coluna Capilar: DB1 (metilfenilsiloxano);
- Gás de arraste: Nitrogênio;
- Vazão do gás: 1,5 mL/ min;
- Detector: FID;
- Temperatura da coluna (inicial): 80°C;
- Temperatura da coluna (final): 280°C;
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Temperatura do detector: 280°C;
- Taxa de temperatura (rampa): 15°C/min.

Foi injetado 1,0 µL de cada amostra em triplicata, com uma micro-seringa devidamente limpa com acetona PA.

Como a cromatografia gasosa não identifica água foi necessário o uso de outro método para sua determinação nas amostras. O método escolhido foi o de titulação Karl Fischer, para obter o valor da concentração de água e correção da área % do eugenol. Em função disto, os quatro destilados foram submetidos a este ensaio.

4 RESULTADOS

Em todos os testes realizados obteve-se o óleo essencial de cravo-da-índia, diferenciando-se apenas da quantidade de óleo extraído em cada procedimento.

Em todos os casos, a temperatura de destilação da primeira gota foi de aproximadamente 89°C, sendo que houve estabilização da temperatura em 98°C até o término do processo.

O destilado caracterizou-se por um aspecto aquoso turvo, contendo diversas gotículas de óleo, com forte e intenso aroma característico, com um fundo perfumado, conforme Figura 9.

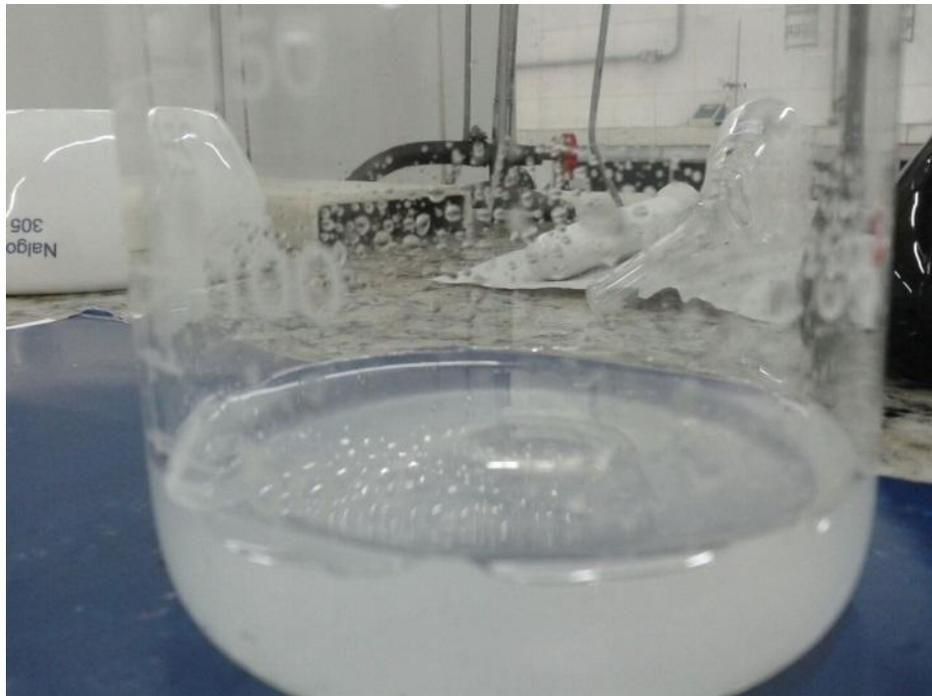


Figura 9- Destilado contendo as gotículas de óleo de cravo

No primeiro destilado, após o teste de Bayer com permanganato de potássio 0,05 mol/L, houve a formação de uma cor marrom amarelada, de acordo com a Figura 10 e Figura 11.



Figura 10 - Reação do eugenol com permanganato de potássio

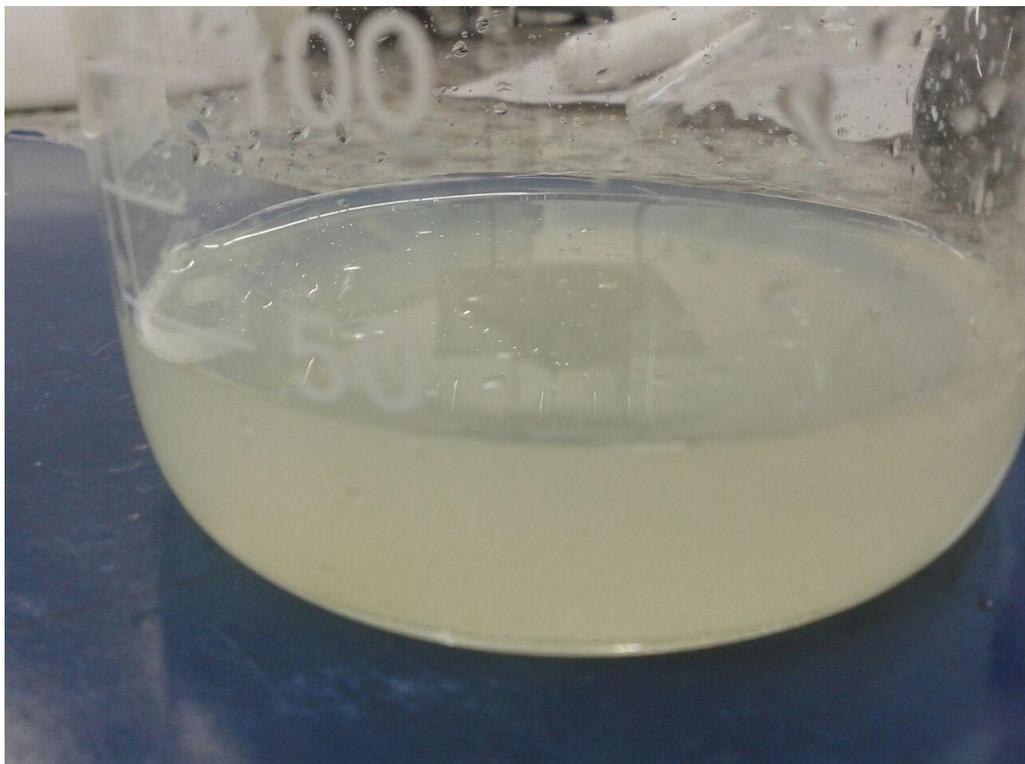


Figura 11 - Confirmação da presença de eugenol

4.1 Teste de Bayer – Mecanismo de Reação

Abaixo, na Figura 12 é apresentado o mecanismo de reação ocorrido durante o teste de Bayer. Como previsto, o permanganato de potássio quebrou a dupla ligação fora do anel aromático do eugenol, formando o precipitado de dióxido de manganês, que quando sofre oxidação passa para uma coloração marrom amarelada.

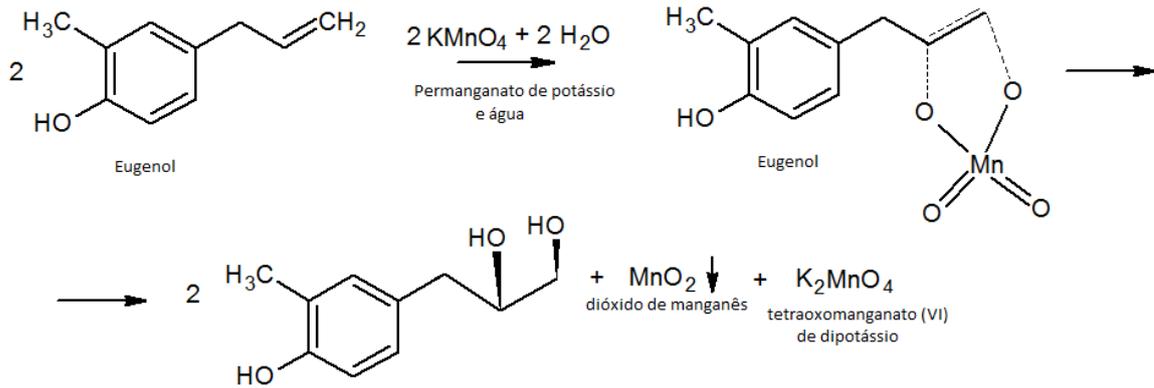


Figura 12 - Mecanismo de reação do teste de Bayer

4.2 Concentrações e Teor de Água (Titulação Karl Fischer)

Na Tabela 3 são apresentadas as quantidades obtidas de óleo e teor de água por Karl Fischer.

Tabela 3 - Massas de óleo obtidas em cada destilação, teor de água e concentração (g/mL)

<i>Teste</i>	<i>Massa vegetal (g)</i>	<i>Volume de água (mL)</i>	<i>Relação: Massa vegetal/volume de água (g/mL)</i>	<i>Massa de óleo obtido (g)</i>	<i>Teor de água (%)</i>
1	20,4685	100,0	0,2047	-	-
2	20,4775	100,0	0,2048	-	-
3	25,2700	150,0	0,1685	1,0499	1,0600
4	30,1097	180,0	0,1673	1,1036	1,4020
5	35,0023	200,0	0,1750	0,9318	1,5050
6	42,6211	230,0	0,1853	0,7040	1,7060

4.3 Resultados da Cromatografia Gasosa

A Tabela 4 apresenta os resultados da Cromatografia Gasosa, com a identificação e distribuição percentual dos constituintes de cada amostra.

Tabela 4 - Constituintes do óleo essencial de cravo-da-índia, identificados por cromatografia gasosa

<i>1º teste em cromatografia</i>			
Constituintes	Distribuição Percentual (área %) injeções		
	1ª injeção	2ª injeção	3ª injeção
Eugenol	75,46	76,42	75,00
Acetato de eugenol	22,35	21,49	22,62
Beta-cariofileno	2,19	2,08	2,38
<i>2º teste em cromatografia</i>			
Constituintes	Distribuição Percentual (área %) injeções		
	1ª injeção	2ª injeção	3ª injeção
Eugenol	69,17	68,06	67,29
Acetato de eugenol	22,08	22,81	23,92
Beta-cariofileno	2,22	2,19	2,29
<i>3º teste em cromatografia</i>			
Constituintes	Distribuição Percentual (área %)		
	1ª injeção	2ª injeção	3ª injeção
Eugenol	66,51	67,61	67,22
Acetato de eugenol	30,57	29,45	29,99
Beta-cariofileno	2,92	2,94	2,79
<i>4º teste em cromatografia</i>			
Constituintes	Distribuição Percentual (área %)		
	1ª injeção	2ª injeção	3ª injeção
Eugenol	63,27	62,40	63,87
Acetato de eugenol	33,00	34,21	36,13
Beta-cariofileno	2,97	3,39	-

Foram calculadas ainda, as médias aritméticas de cada teste e seus respectivos desvios padrão, que podem ser visualizadas abaixo, na Tabela 5, seguindo as equações (1), (2) e (3).

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (2)$$

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

Tabela 5 - Resultados da análise de Cromatografia Gasosa em termos de média, desvio padrão e média da população em (área %) para o eugenol.

<i>Testes</i>	\bar{X}	<i>S</i>	$\mu (-)$	$\mu (+)$
1° Teste	75,63	0,32	75,12	76,14
2° Teste	68,17	0,89	66,75	69,59
3° Teste	67,11	0,39	66,50	67,73
4° Teste	63,18	0,52	62,35	64,01

4.4 Cálculos de Correção da Área % com o Teor de Água

Com base nos resultados que foram levantados em cromatografia gasosa e titulação Karl Fischer, abaixo são apresentados os cálculos de correção da área % do constituinte majoritário do óleo essencial de cravo-da-índia (eugenol), que podem ser visualizados abaixo, na Tabela 6, seguindo a equação (4).

$$\text{área corrigida (\%)} = \frac{\text{média (\% inj.)}}{\text{somatória das áreas}} \times (100 - \text{teor de água}) \quad (4)$$

Tabela 6-Média das injeções corrigidas (%)

<i>Testes</i>	<i>Área corrigida (%)</i>
<i>1º Teste</i>	74,83
<i>2º Teste</i>	67,46
<i>3º Teste</i>	66,01
<i>4º Teste</i>	62,10

5 DISCUSSÃO

Seguindo os princípios da hidrodestilação, o óleo essencial pôde ser obtido, porque possui uma tensão de vapor maior do que da água. Desta forma, a água o arrasta e o extrai do vegetal.

Os valores quantitativos do eugenol, acetato de eugenol e cariofileno se apresentaram próximos aos valores encontrados na literatura: 70 a 80% de eugenol, 15% de acetato de eugenol e 5 a 12% de beta-cariofileno (MARQUES, 2006). Todavia, as distribuições percentuais (área %) apresentaram variações significativas, devendo-se a vários fatores:

Ao longo do processo extrativo, no caso a hidrodestilação, outro fator também ocasionou o comprometimento da extração, que foi a variação da concentração de cravo-da-índia em água, conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração (m/v), de massa vegetal em água

<i>Teste</i>	<i>Massa vegetal (g)</i>	<i>Concentração (m/v)</i>
1	20,4685	-
2	20,4775	-
3	25,2700	0,17
4	30,1097	0,17
5	35,0023	0,18
6	42,6211	0,19

Este item interferiu na quantidade de água evaporada e conseqüentemente na transferência de calor inicial, portanto, contribuindo para tais desvios.

A exposição do óleo essencial ao meio ambiente após sua extração também pode ter ocasionado em sua degradação, já que é muito volátil e podem ter ocorrido perdas para o meio, por evaporação.

Durante os procedimentos práticos de análise do óleo essencial obtido, algumas dificuldades foram encontradas, que seguem abaixo:

Na separação da mistura óleo-água, foi realizado o primeiro teste com éter etílico em funil de separação, no entanto, houve a formação de uma emulsão estável, levando a perda do material extraído, entretanto, já que a separação direta do óleo essencial da água no funil de separação foi eficiente e para evitar a perda das outras amostras, optou-se por não realizar o procedimento com o solvente apolar.

Para a filtração, devido à pequena quantidade extraída, esta se tornou inviável, pois o óleo essencial poderia ficar retido no papel de filtro, durante a filtração, ocasionando em grande perda de massa na microfibras.

Também devido à pequena quantidade extraída, não foi realizada a secagem com sulfato de sódio, por isso, o método de titulação Karl Fischer foi empregado para obtenção dos valores de teor de umidade presentes nas amostras para correção do resultado em área % de eugenol encontrado na cromatografia gasosa.

Em laboratório é comum o uso de sulfato de sódio como disseccante, não sendo comum seu uso em escala industrial até mesmo em função do resíduo sólido formado.

Também em laboratório, as referências consultadas indicam o uso de solventes como éter etílico ou solventes clorados, que são de difícil manuseio quando se fala de uma escala

industrial. O interesse pela possibilidade de uso de solventes de manuseio mais simples deve ser considerado como uma continuidade deste trabalho.

6 CONCLUSÕES

Através de todos os experimentos e estudos realizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, foi possível comprovar a possibilidade de extração do óleo essencial de cravo-da-índia (*Syzygium Aromaticum*), em escala laboratorial, seguindo os princípios de hidrodestilação, método simples que não requer grandes conhecimentos técnicos, por isso a facilidade de implementação em grande escala com baixo custo operacional.

Como melhorias, recomenda-se um maior tempo de destilação com uma massa vegetal maior, utilizando os equipamentos e vidrarias adequadas, permitindo o estudo de outros métodos de purificação, tornando o experimento mais produtivo e efetivo. Além disto, outras metodologias podem ser empregadas, conforme a disponibilidade de equipamentos e reagentes. A extração com CO₂ supercrítico é mais eficiente, porém mais complexa.

Como sugestões futuras para a continuidade deste trabalho referentes à matéria-prima empregada, o cravo-da-índia, cujo óleo essencial possui uma vasta gama de aplicações e efeitos, podendo ser medicinais, aromáticos para a produção de cosméticos e flavorizantes para a indústria alimentícia, ficam como propostas: estudos de estabilidade do óleo e sua toxicidade, efeitos fitoterápicos, produção de sabonetes aromáticos e perfumes com aroma de eugenol e inclusão do balanço de energia com o estudo das propriedades termo físicas da matéria-prima.

Quanto ao processo: obter repetições dos experimentos, garantindo a validação dos parâmetros para determinadas condições e ainda, modificar as condições operacionais para testes em escala piloto.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5758**: Líquidos e sólidos orgânicos e inorgânicos – determinação do teor de água-método por reagente de Karl Fischer. Rio de Janeiro, 2010. 9 p.

AFFONSO, R.S et al. Aspectos Químicos e Biológicos do Óleo Essencial de Cravo da Índia. **Revista Virtual de Química**: Rio de Janeiro, v. 4, n. 2, p. 146-161, 2012.

BERGAMASCHI, J.M. Terpenos. **Terpenoil Tecnologia Orgânica**, Jundiaí. Disponível em: < <http://www.terpenoil.com.br/tecnologia/terpenos.pdf>>. Acesso em 10 agos. 2014 às 22:40.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; RESENDE C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**: São Paulo, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

CHAVEZ, M.G.C. **Hidrodestilación de aceites esenciales: modelado y caracterización**. Valladolid, 2007. 36 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências, Universidade de Valladolid.

COLE, E.R. Estudo Fitoquímico do óleo essencial dos frutos da aroeira. Vitória, 2008. 82 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Química) Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo.

DIAS, S.; SILVA, R. Perfumes, uma química inesquecível. **Química Nova na Escola**: São Paulo, v. 4, p. 1-4, nov. 1996.

GRAMOLELLI JÚNIOR, F. et al. Extração de óleos essenciais e verificação da atividade antifúngica. **Revista das Faculdades de Educação, Ciências e Letras e Psicologia Padre Anchieta**: Jundiaí, n. 14, p. 55-56, maio 2006.

KNAAF, N.; FIUZA, L.M. Potential of essential plant oils to control insects and microorganisms. **Neotropical Biology and Conservation**: São Leopoldo, n. 5, v. 2, p. 120-132, maio – agos., 2010.

Ligiero C.B.P. et al. Comparação entre métodos de quantificação em Cromatografia Gasosa: Um experimento para cursos de química. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 32, p. 1338-1341, 2009.

LINARD, C.F.B.M. Estudo do efeito antinociceptivo do Eugenol. Fortaleza, 2008. 90 f. Dissertação (Pós Graduação em Ciências Fisiológicas) Universidade Estadual do Ceará.

LOPES, F. et al. Especiarias: Cravo-da-india (*Syzygium Aromaticum L.*). Macaé, 2010.
MARQUES, G. Relatório extração do óleo de cravo. Niterói, 2006. 10 f. Departamento de Química Orgânica da Universidade Federal Fluminense.

MAZZAFERA, P. Efeito alelopático do extrato alcoólico do cravo-da-índia e eugenol. **Revista Brasileira Botânica**: Campinas, v. 26, n. 2, p. 231-238, 2003.

MONTEIRO, V.G. et al. Extração de óleos essenciais. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CIIC 2011, 12, 2011, Campinas. **Anais**: 2011. 1-8.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química orgânica. 12 ed. Lisboa: Fundação Gulbekiam. 1996.

Óleo essencial de cravo da índia. Disponível em: < <http://loja.bioessencia.com.br/oleo-essencial-de-cravo.html>>. Acesso em 17 nov. 2014 às 12:43 h.

Óleo essencial de cravo da índia. Disponível em: < <http://www.vimontti.com.br/cravo-da-india>>. Acesso em 17 nov. 2014 às 12:27 h.

PINTO, C.M.F. **Química Orgânica Prática – análise de compostos orgânicos**, p. 22-23, 2006.

PROBST, I.S. Atividade antibacteriana de óleos essenciais e avaliação de potencial sinérgico. Botucatu, 2012. 112 f. Dissertação (Pós Graduação em Biologia Geral e Aplicada, Área de concentração Biomoléculas- Estrutura e função) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

SARTOR, R.B. **Modelagem, Simulação e Otimização de uma unidade industrial de extração de óleos essenciais por arraste a vapor.** Rio Grande do Sul, 2009. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, A.L. Preparação e caracterização de uma mistura eutética baseada em um derivado de óleo essencial extraído do *Syzygium aromaticum L.* São Carlos, 2010. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) Instituto de Química de São Carlos.

SILVA, S.R. et al. Influência de óleos essenciais na inibição do desenvolvimento microbiano em alimentos. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, 2012, Palmas. **Anais...** Tocantins, 2012. 2-3.

SILVA, T.C.; OLIVEIRA, J.R.; SOUZA, S.J.O. Extração de Eugenol a partir do Cravo da Índia e Produção de Sabonetes Aromatizados. **Revista Crase.edu**: Goiás, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2011.

SIMÕES, C.M.O.; SPTIZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, et al. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 5 ed. Porto Alegre: UFSC, 2004. 467- 495.

SOUZA, S.A.M. et al. Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis. **Enciclopédia Biosfera**: Goiânia, v. 6, n. 10, p. 1-11, 2010.

TRANCOSO, M.D. Projeto Óleos Essenciais: extração, importância e aplicações no cotidiano. **Revista Práxis**: Rio de Janeiro, n. 9, p. 89-96, jun. 2013.

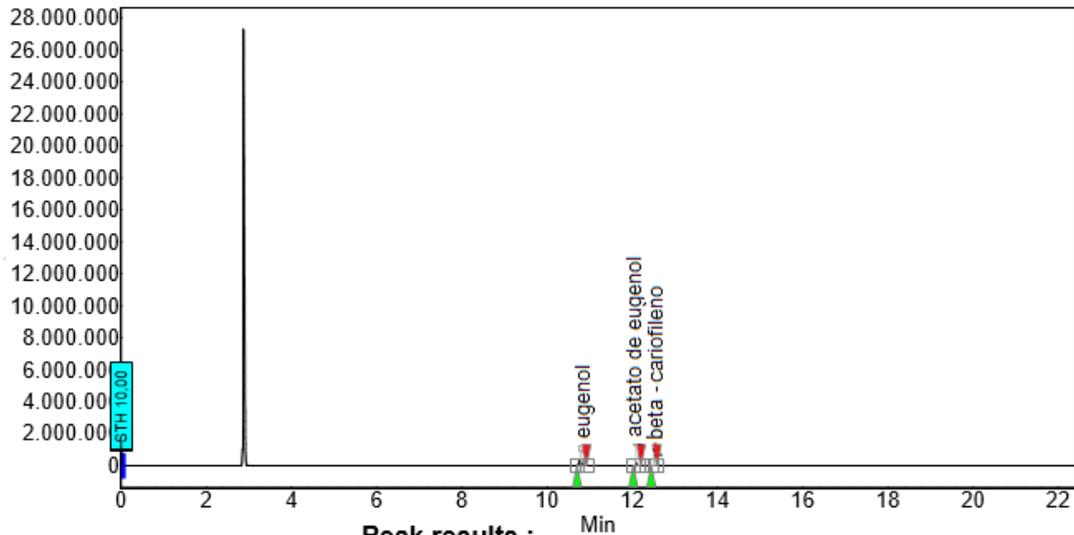
VALENTE, R. O. H. Avaliação das propriedades tóxicas, antiinflamatórias e cicatrizantes do extrato de cravo-da-índia-*Syzygium aromaticum* (L) Merr. & LM Perry. João Pessoa, 2006. 127 f. Tese (Programa integrado de Doutorado em Odontologia) Universidade Federal da Paraíba e Universidade Federal da Bahia.

WOLFFENBÜTTEL, A.N. Óleos essenciais. **Informativo CRQ-V**: Porto Alegre, v. 11, n. 105, ano 11, p. 6-7, nov. - dez., 2007.

APÊNDICE A – Cromatogramas

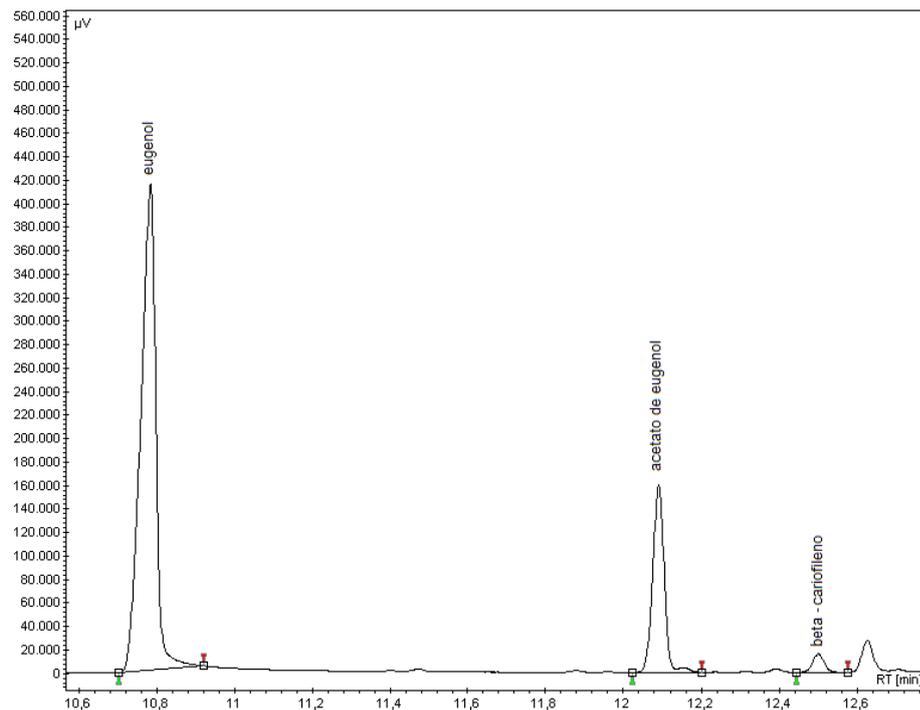
Abaixo são apresentados os Cromatogramas obtidos nas análises, com suas respectivas ampliações para melhor interpretação. O primeiro pico foi inibido, já que se trata do solvente, o segundo pico representou o eugenol e os outros o restante dos componentes identificados.

1º teste – 1ª injeção

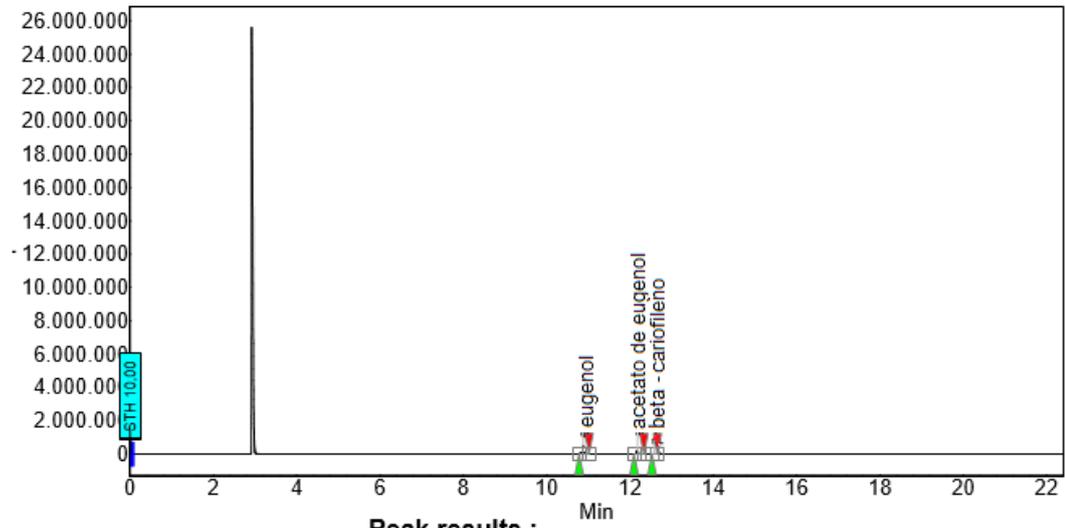


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [μ V]	Area [μ V.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.79	75.46	414169.6	18554.0	75.465
2	acetato de eugenol	12.09	22.35	159832.6	5495.0	22.350
3	beta-cariofileno	12.50	2.19	15668.5	537.3	2.185
Total			100.00	589670.7	24586.3	100.000

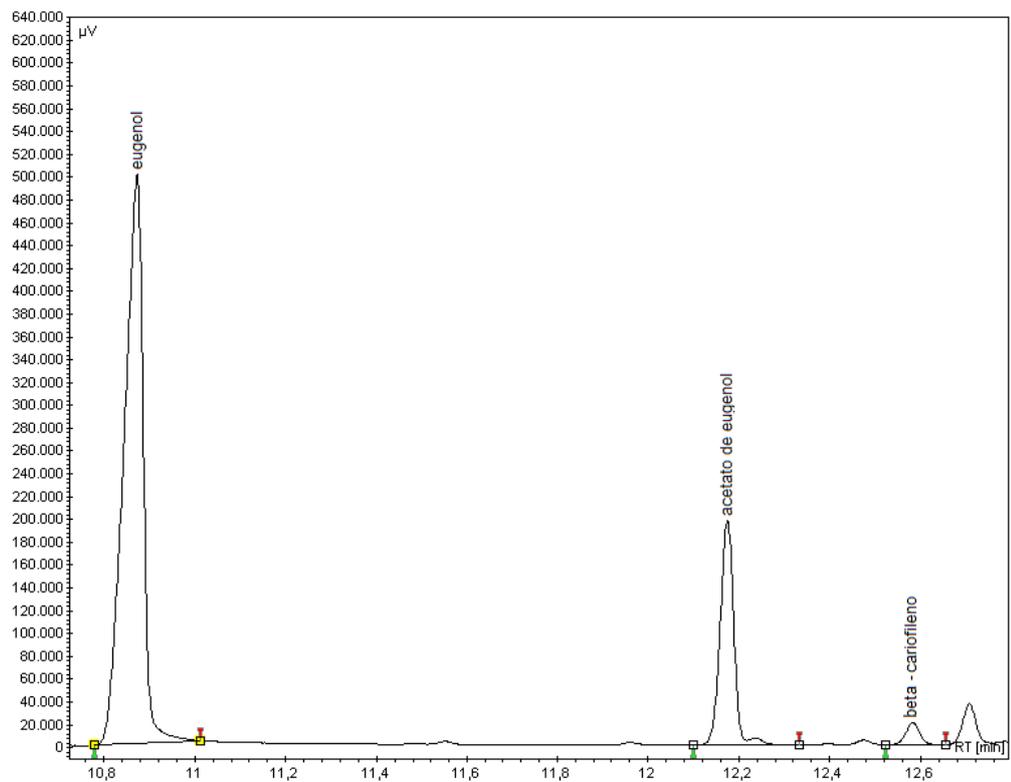


1º teste– 2ª injeção.

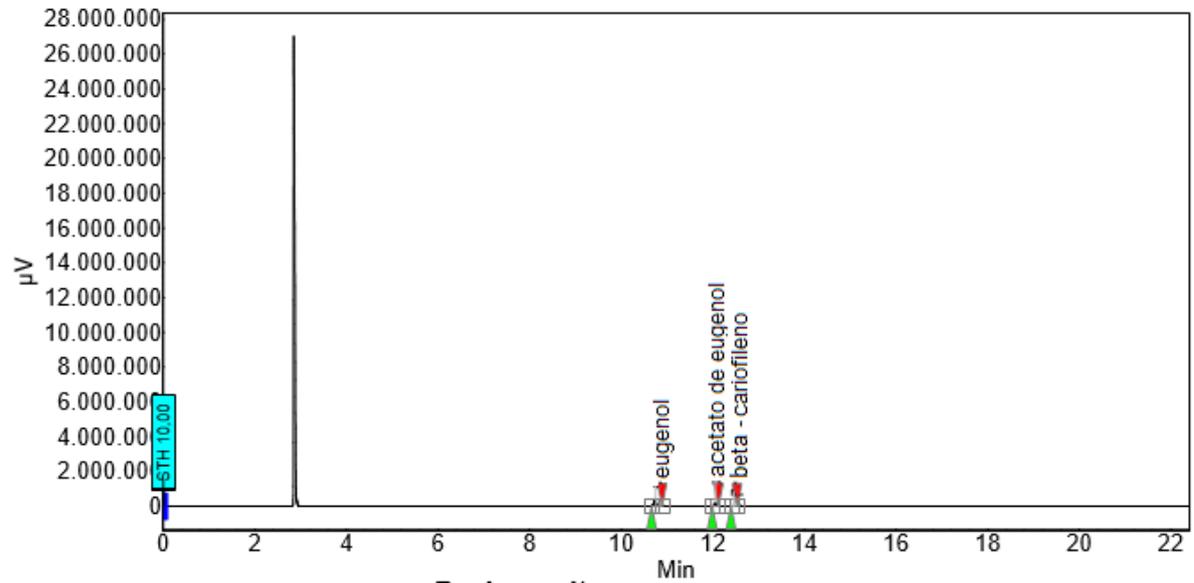


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [μ V]	Area [μ V.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.87	76.42	499293.1	24446.5	76.421
2	acetato de eugenol	12.18	21.49	196599.4	6875.8	21.494
3	beta - cariofileno	12.58	2.08	19296.3	667.0	2.085
Total			100.00	715188.8	31989.2	100.000

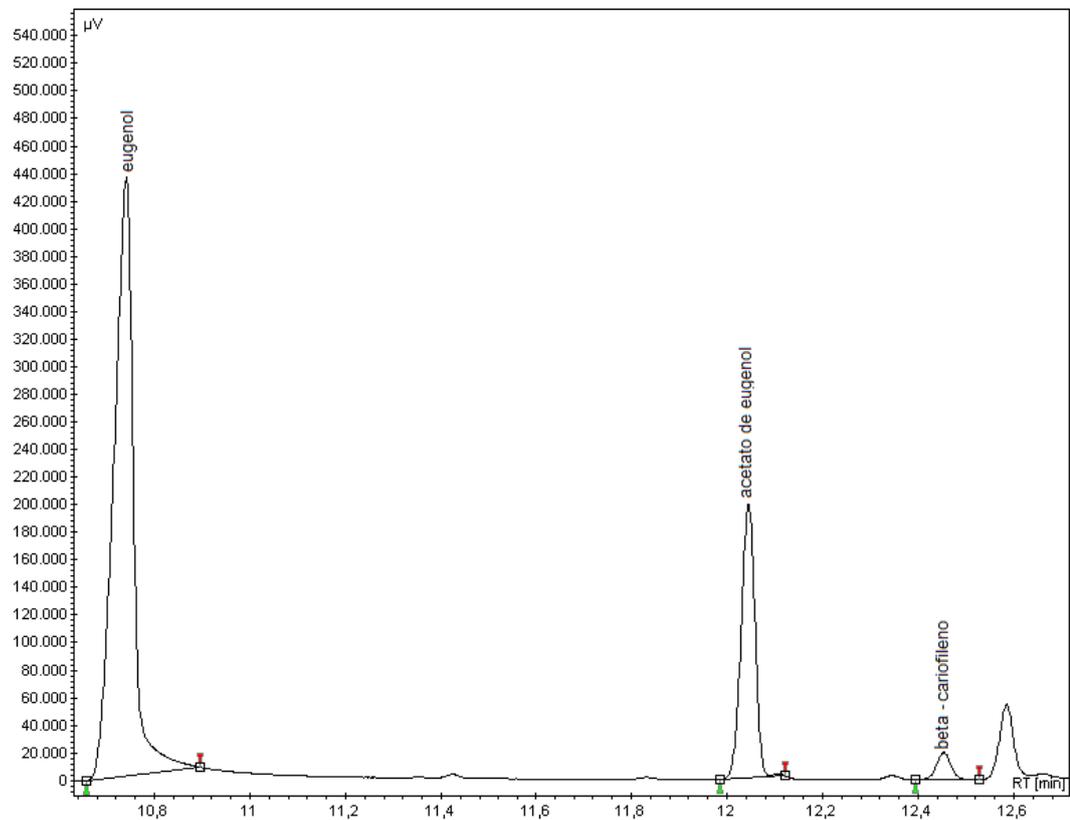


1º teste – 3ª injeção

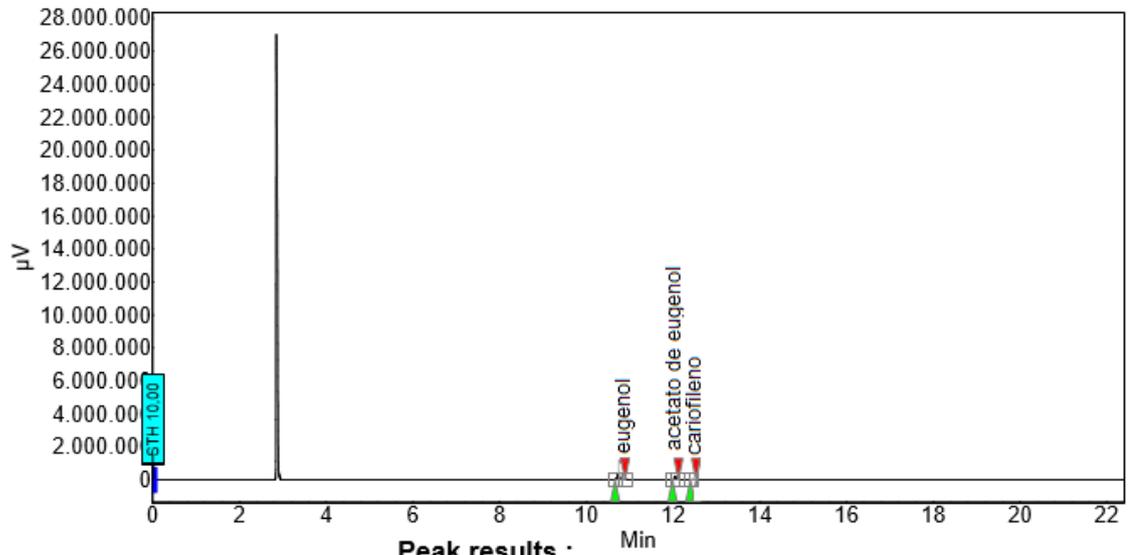


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.74	75.00	433716.7	20825.1	74.000
2	acetato de eugenol	12.04	22.62	198623.6	6647.7	23.622
3	beta - cariofileno	12.45	2.38	19537.2	669.3	2.378
Total			100.00	651877.5	28142.1	100.000

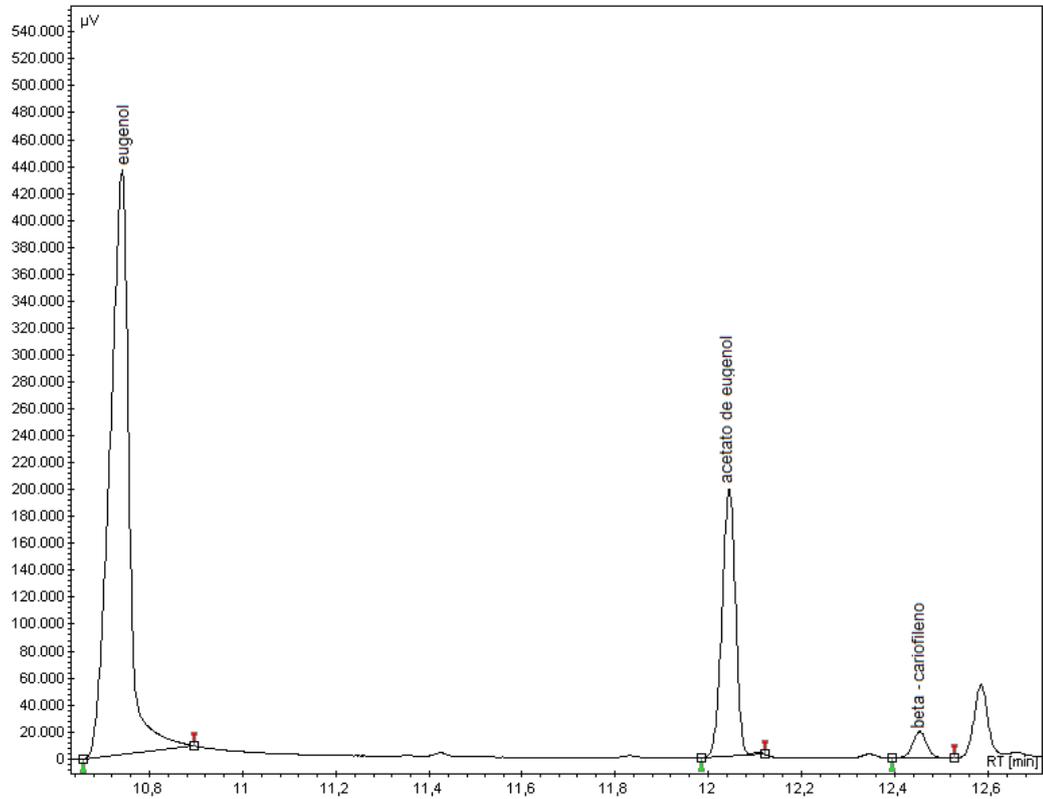


2º teste – 1ª injeção

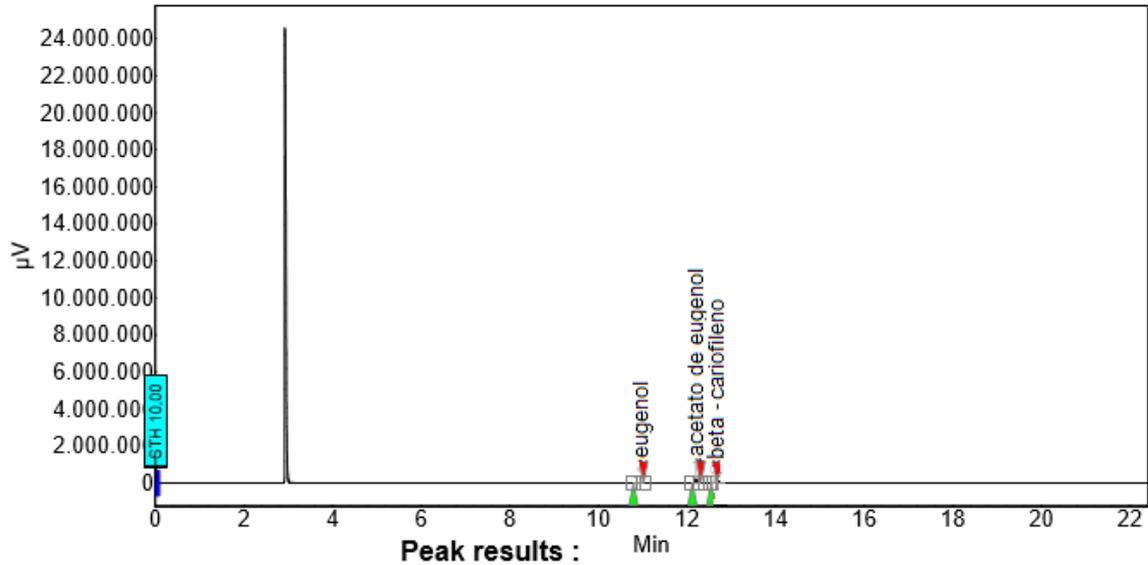


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10,74	69,17	433716,7	20825,1	69,174
2	acetato de eugenol	12,04	22,08	198623,6	6647,7	22,081
3	cariofileno	12,45	2,22	19537,2	669,3	2,223
Total			100,00	705785,9	30105,6	100,000

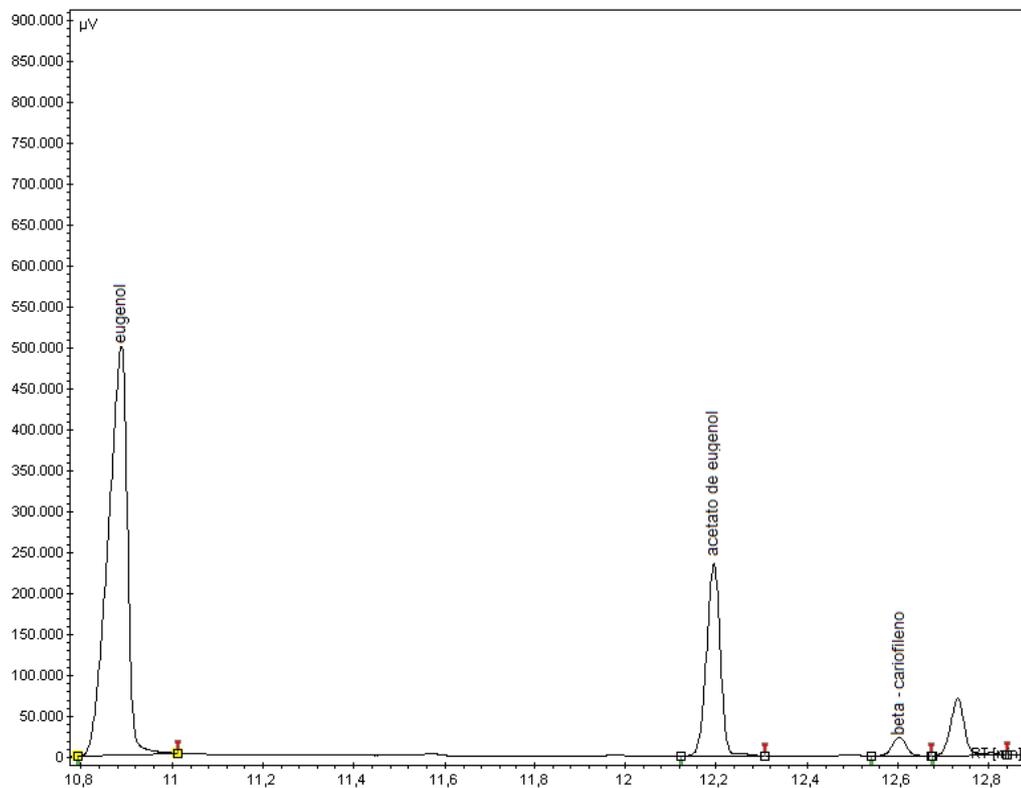


2º teste – 2ª injeção

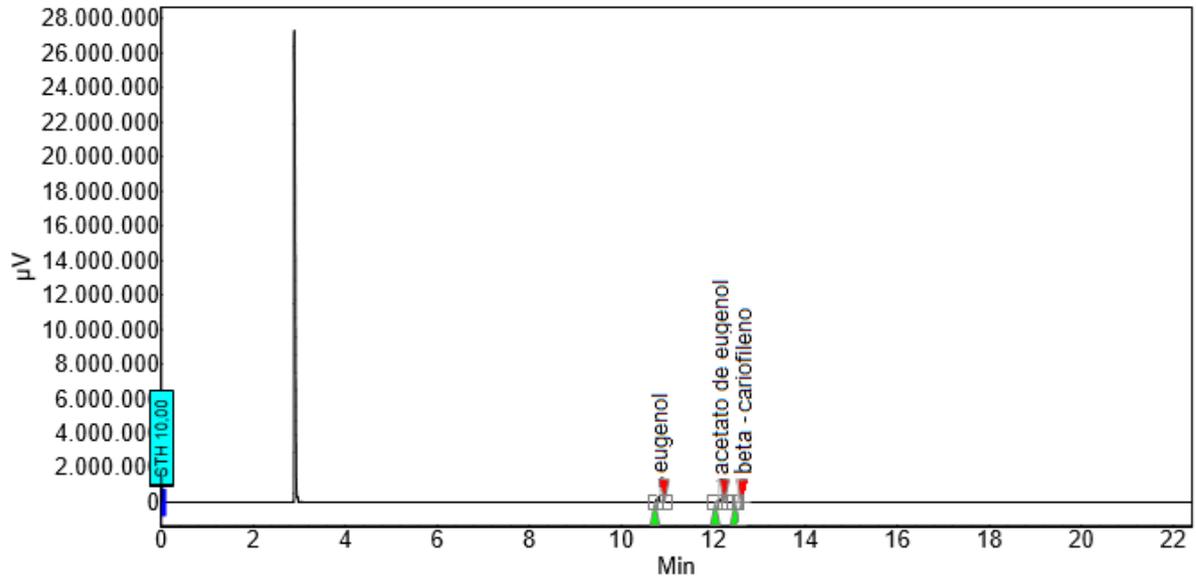


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.89	68.06	501246.7	24501.9	68.057
2	acetato de eugenol	12.20	22.81	234471.1	8211.4	22.808
3	beta-cariofileno	12.60	2.19	22718.0	787.3	2.187
Total			100.00	828030.7	36001.9	100.000

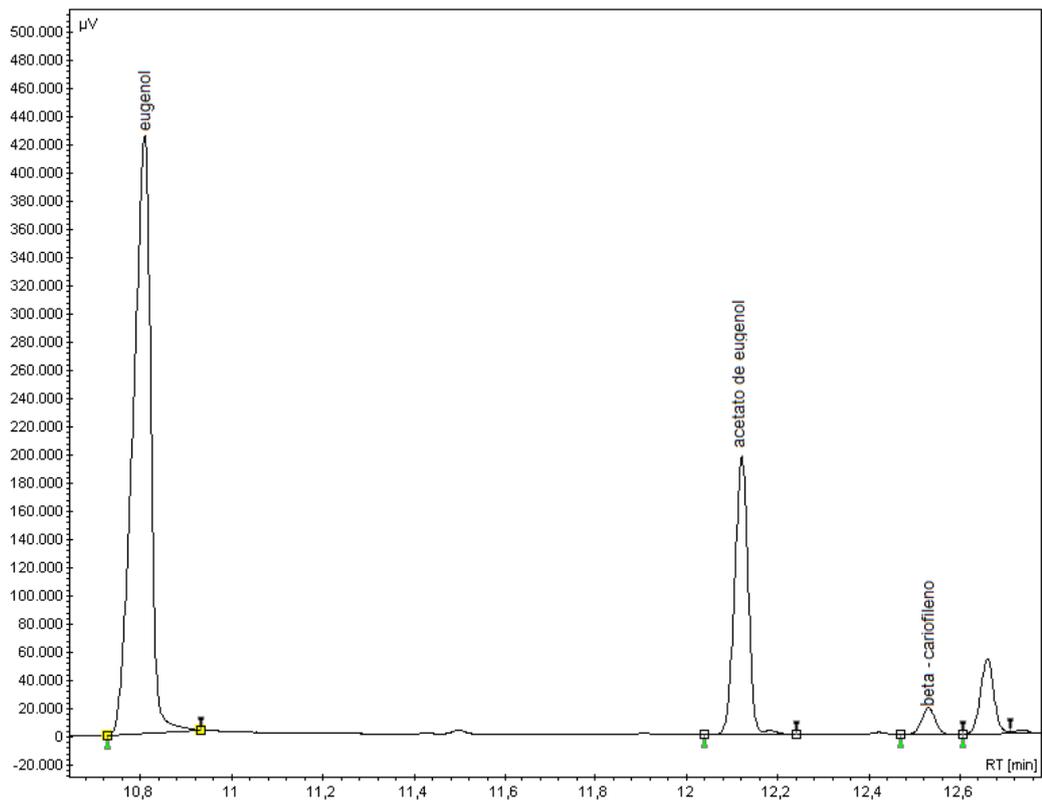


2º teste – 3ª injeção

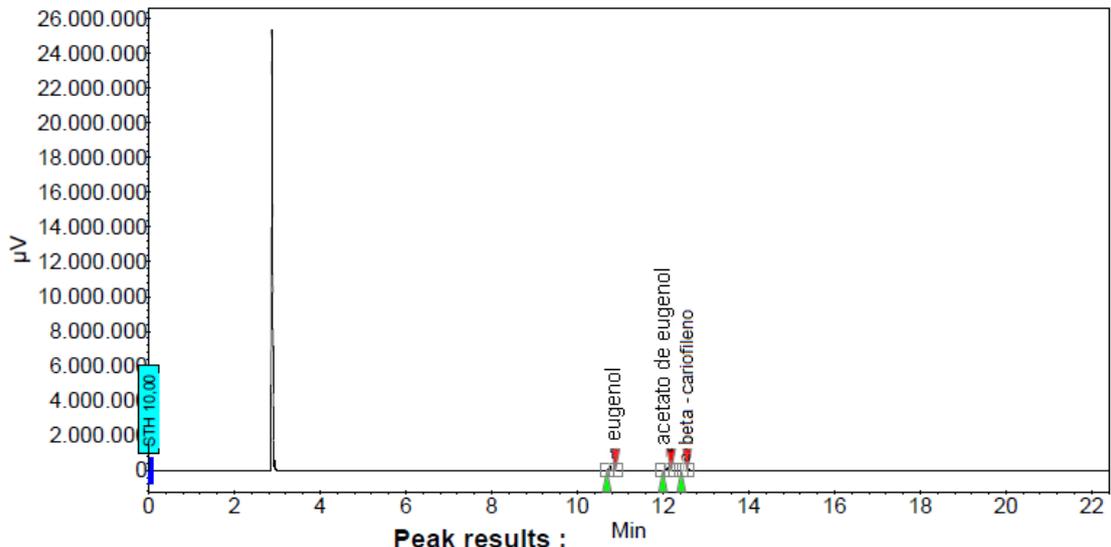


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10,81	67,29	423977,2	19012,7	67,290
2	acetato de eugenol	12,12	23,92	196997,6	6758,5	23,920
3	beta-cariofileno	12,53	2,29	18718,8	647,0	2,290
Total			100,00	693245,8	28254,9	100,000

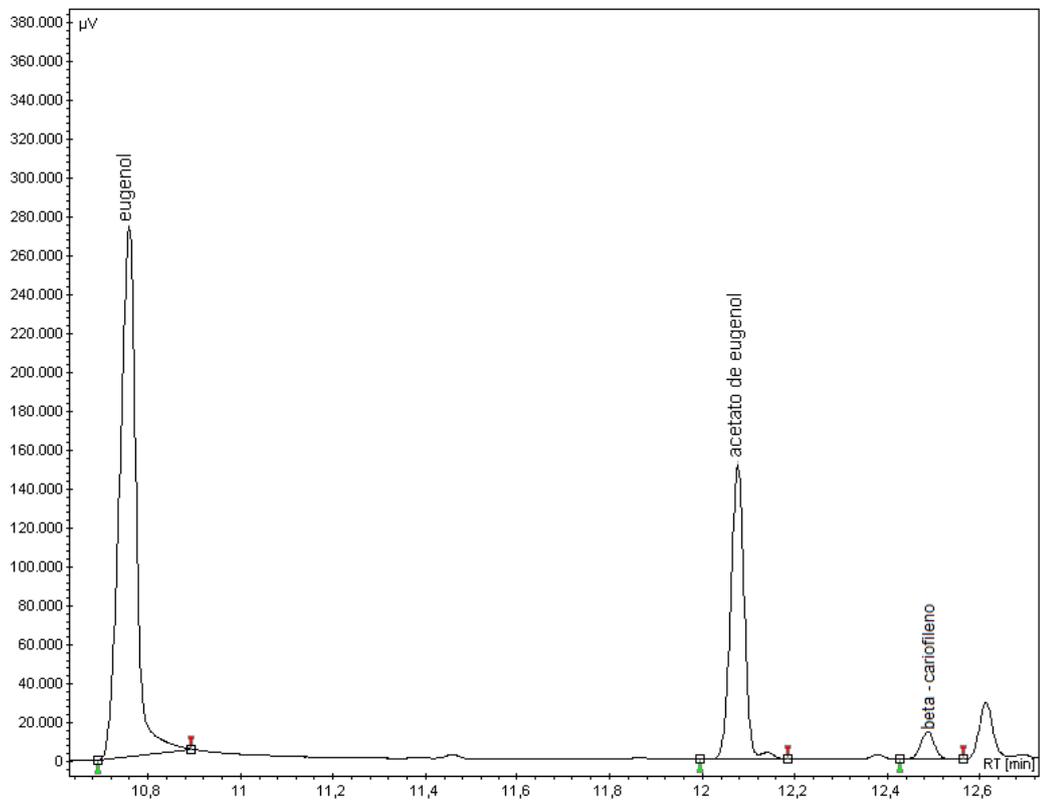


3º teste – 1ª injeção

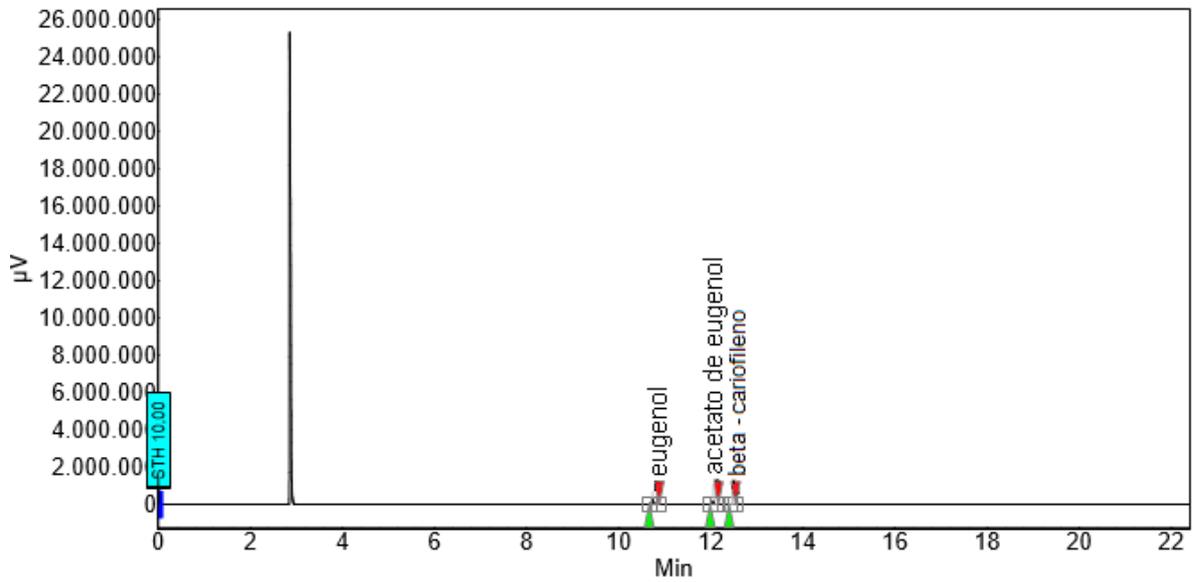


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.76	66.51	272559,3	11271,9	66.508
2	acetato de eugenol	12.08	30.57	151398,0	5181,4	30.572
3	beta - cariofileno	12.49	2.92	14261,0	494,9	2.920
Total			100,00	438218,3	16948,3	100,000

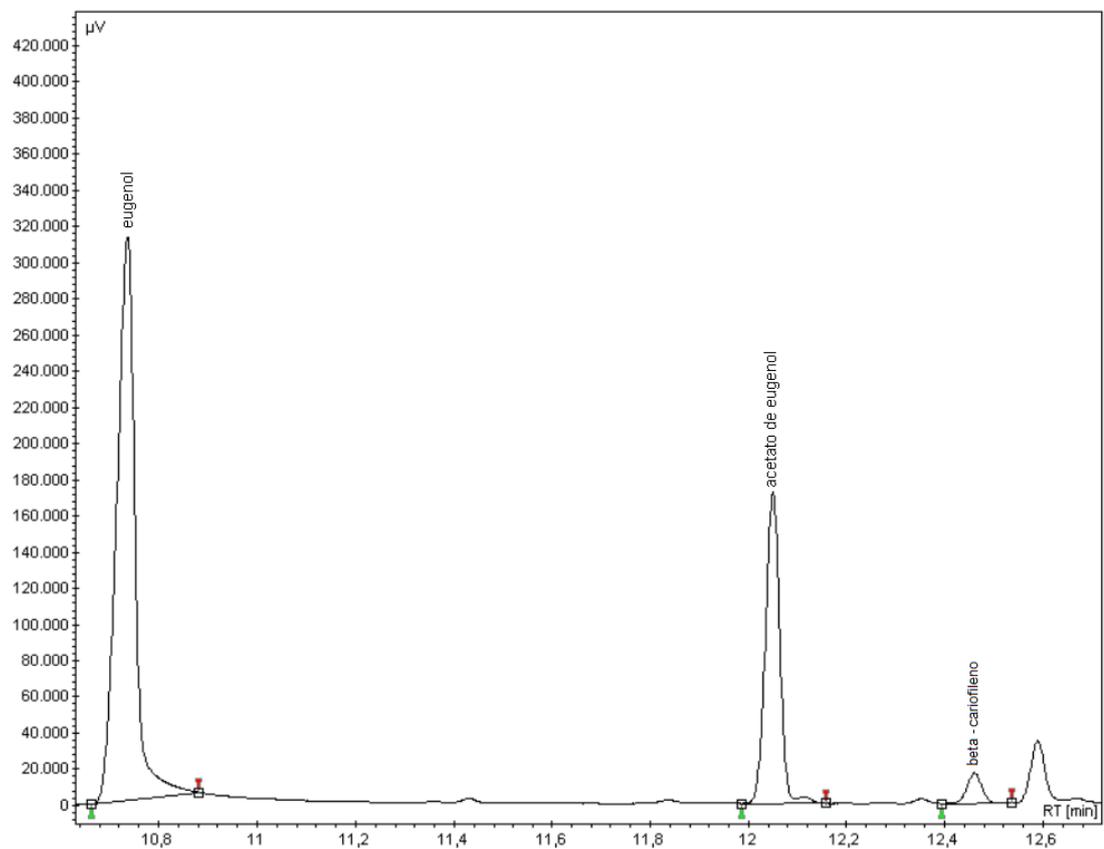


3º teste - 2ª injeção

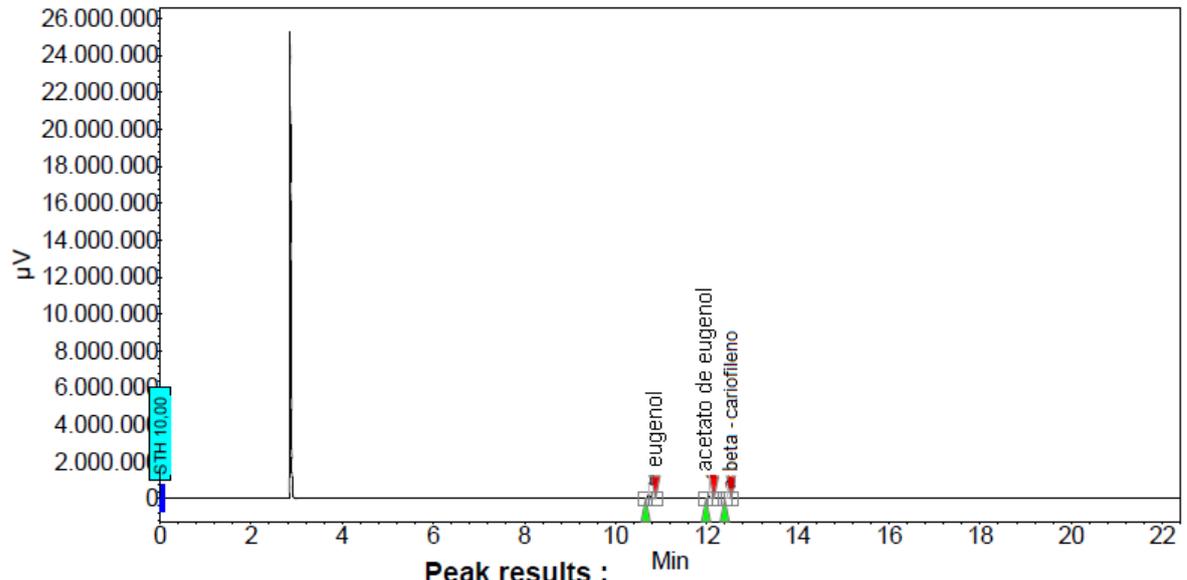


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.74	67.61	311210.1	13450.5	67.607
2	acetato de eugenol	12.05	29.45	171880.7	5858.8	29.449
3	beta - cariofileno	12.46	2.94	16688.3	585.7	2.944
Total			100.00	499779.1	19895.0	100.000

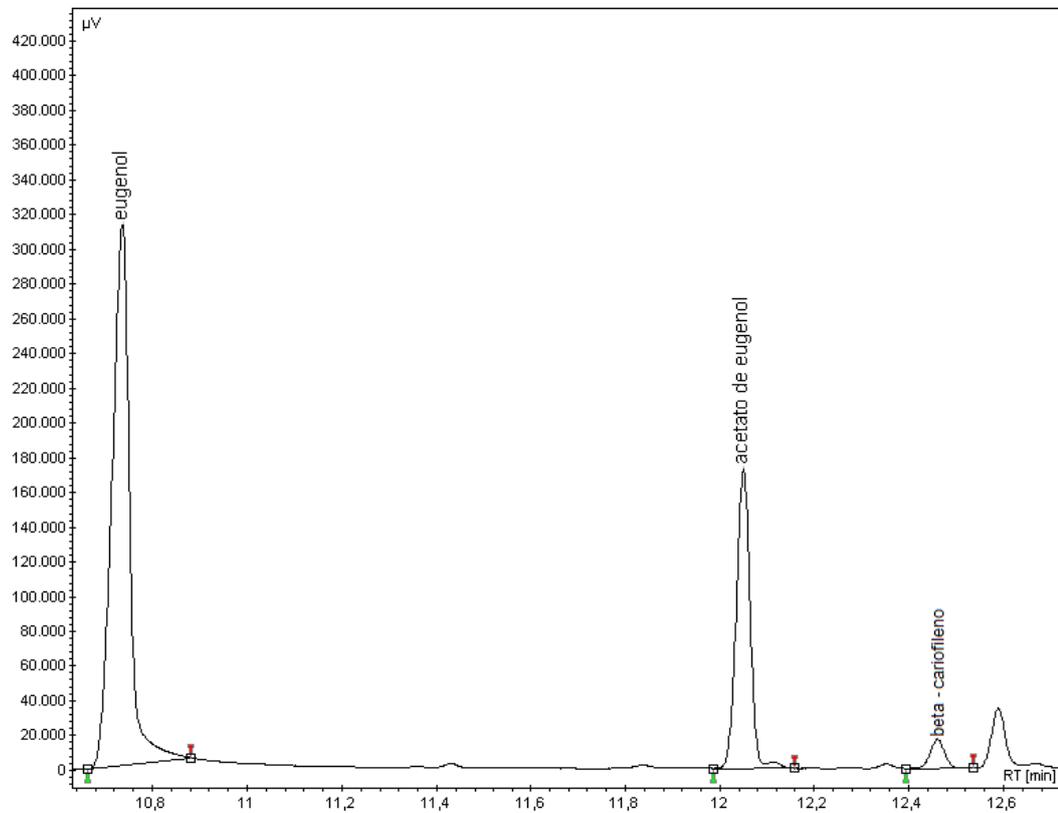


3º teste - 3ª injeção

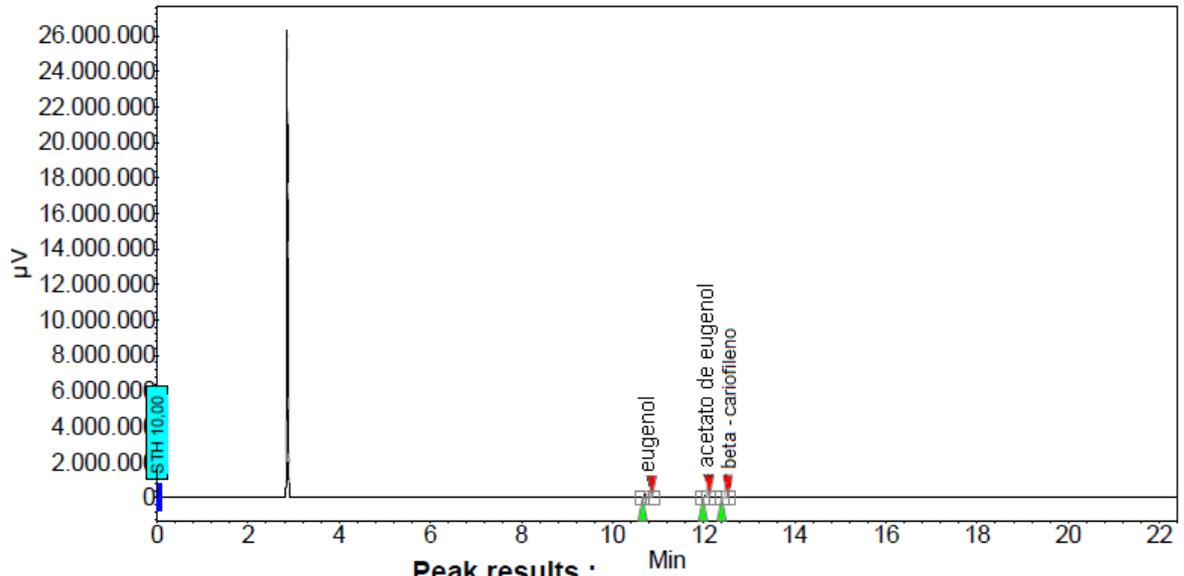


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.74	67.22	311210.1	13450.5	67.607
2	acetato de eugenol	12.05	29.99	171880.7	5858.8	29.449
3	cariofileno	12.46	2.79	16688.3	585.7	2.944
Total			100.00	499779.1	19895.0	100.000

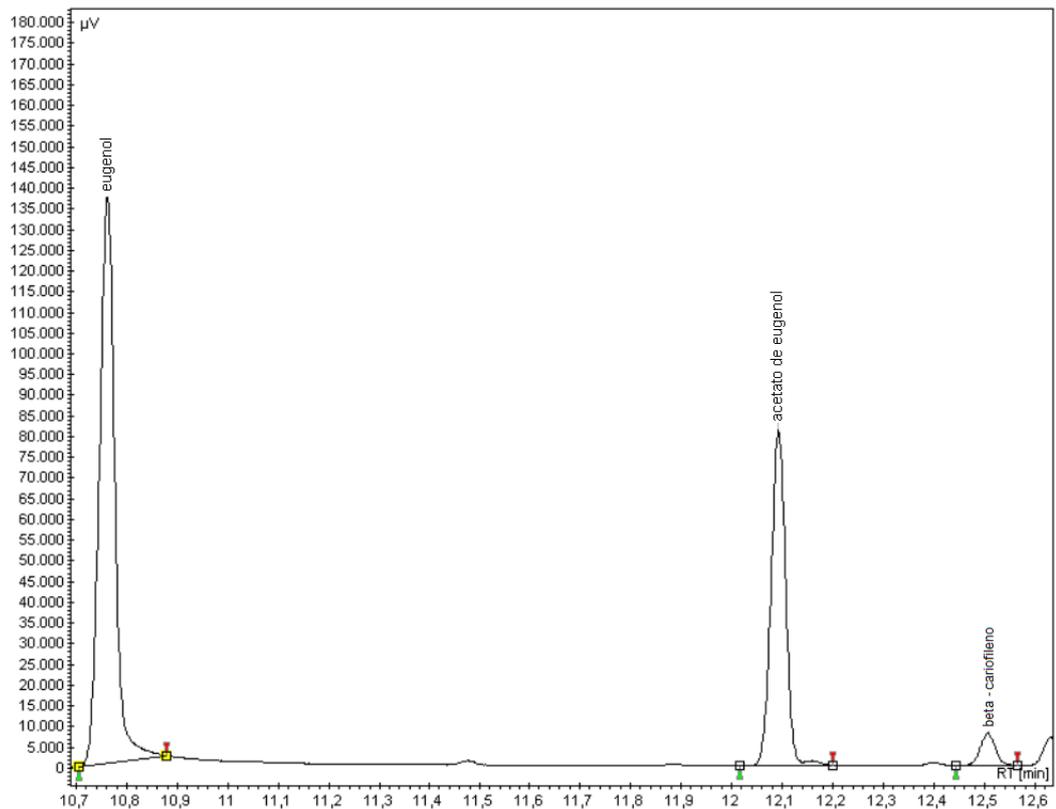


4º teste – 1ª injeção

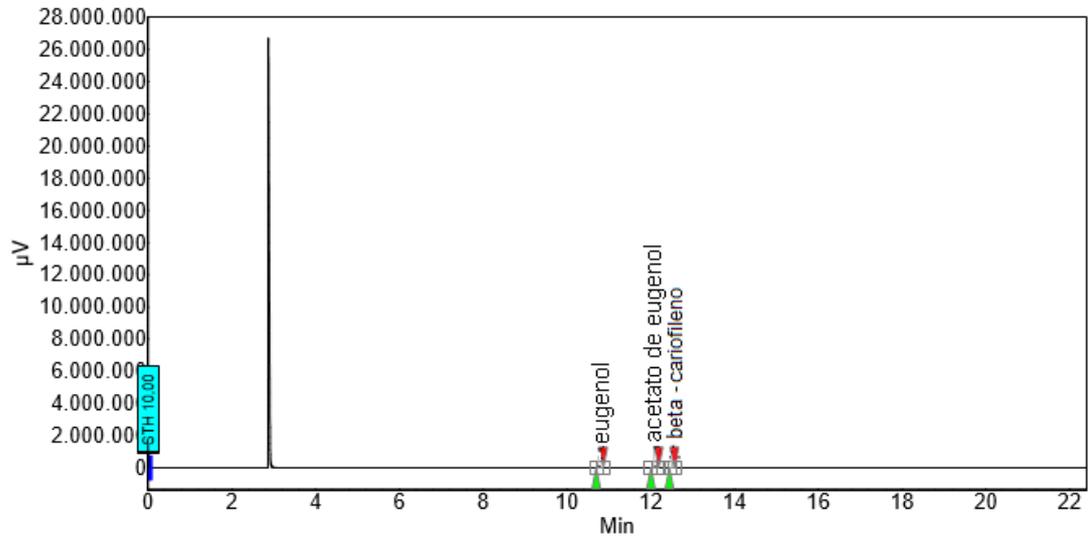


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10.73	63.27	288995.1	12276.7	67.266
2	acetato de eugenol	12.04	33.00	162425.7	5432.3	29.764
3	beta - cariofileno	12.45	2.97	15762.4	541.9	2.969
Total			100.00	467183.2	18250.9	100.000

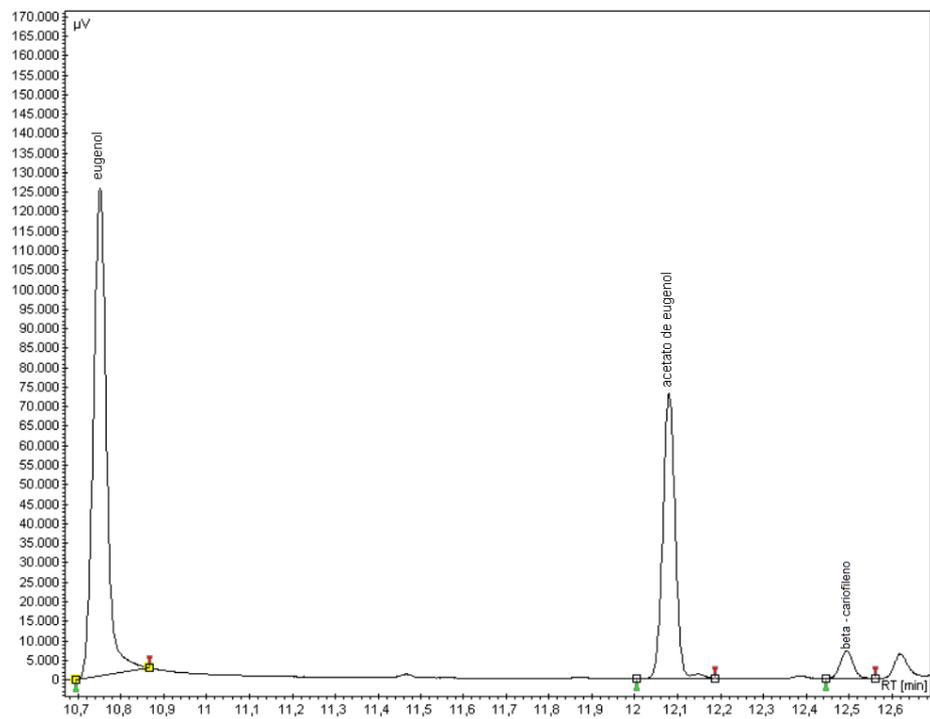


4º teste – 2ª injeção

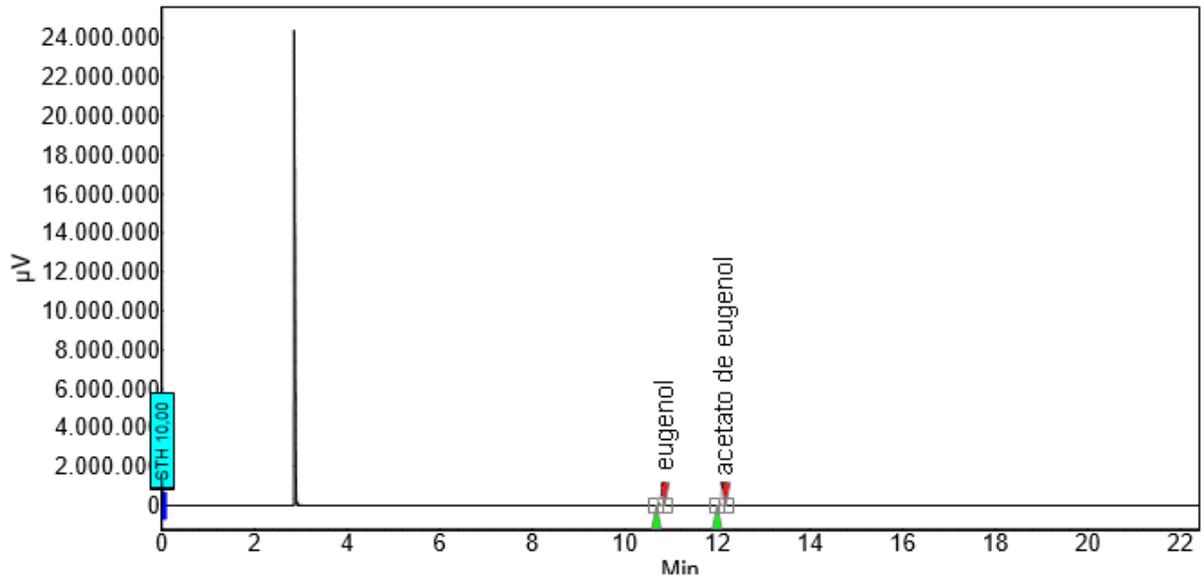


Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area [%]
1	eugenol	10,75	62,40	124801,6	4446,5	62,403
2	acetato de eugenol	12,08	34,21	73076,7	2437,6	34,210
3	beta - cariofileno	12,50	3,39	7011,0	241,3	3,387
Total			100,00	204889,3	7125,5	100,000



4º teste – 3ª injeção



Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	eugenol	10,73	63,87	98120,0	3438,7	63,873
2	acetato de eugenol	12,06	36,13	58412,4	1945,0	36,127
Total			100,00	156532,4	5383,7	100,000

