

Afrânio Aragão Craveiro e Danilo Caldas de Queiroz

Laboratório de Produtos Naturais - Universidade Federal do Ceará - Cx. Postal 12200 - Fortaleza - CE

Recebido em 20/11/92

**Major components present in essential oils can be used as starting materials for the production of fine chemicals for the pharmaceutical and perfumery industries. Examples selected in Brazil are: Lemongrass (*Cymbopogon citratus*), Clove (*Eugenia caryophyllata*) and Eucalyptus (*Eucalyptus citriodora*) oils, which are sources of Citral, Eugenol and Citronellal respectively. Interconversions of these substrates into more complex structures are illustrated.**

**Keywords: Essential oils, fine chemicals, Citral, Eugenol, Citronellal.**

## INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais constituem um dos mais importantes grupos de matérias primas para várias indústrias, notadamente as de perfumaria, alimentos e farmacêutica.

Estes óleos, constituídos principalmente de monoterpenos, sesquiterpenos, fenilpropanóides, ésteres e outras substâncias de baixo peso molecular, normalmente são usados "in natura", isto é, como misturas, pois as propriedades organolépticas estão associadas a vários componentes, que formam o "bouquet" de cada óleo em particular.

Outra característica importante dos óleos essenciais é a volatilidade de seus constituintes, uma propriedade derivada do processo de obtenção que geralmente é o arraste do material vegetal com vapor de água. Os óleos essenciais vem apresentando um valor comercial relativamente estável há muitos anos, e sua produção é muito explorada em regiões pouco desenvolvidas em virtude da agricultura primária envolvida em culturas menos exigentes. Assim é que Guatemala, Índia, China, Egito, Indonésia, Sri Lanka, Turquia e Brasil, entre outros, são tradicionais exportadores de óleos essenciais.<sup>1</sup>

Os países mais desenvolvidos importam estes óleos como matérias primas baratas e lhes agregam valor através de purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas.

Neste último aspecto, apresentam os óleos essenciais uma particularidade importante e pouco explorada no Brasil, ou seja, são fontes de produtos naturais puros que são utilizados como matérias primas para síntese de compostos de alto valor comercial.

Desta forma, torna-se interessante analisar alguns exemplos, entre os vários existentes no País, de utilização de óleos essenciais como material de partida para química fina.

## DISCUSSÃO

Os exemplos selecionados são: Óleo de Lemongrass (*Cymbopogon citratus*), Óleo de *Eucalyptus citriodora*, Óleo de Cravo (*Eugenia caryophyllata*), todos produzidos no Brasil e na quase totalidade comercializados brutos sem qualquer refino ou modificação. As rotas aqui discutidas podem ou não, no momento, ser economicamente viáveis devido a concorrentes sintéticas e/ou variações nos preços dos óleos essenciais usados como material de partida. Os fatores econômicos, entretanto, não são os únicos a governarem o setor, uma vez que o domínio destas conversões é importante para tornar um empreendi-

mento de cultivo de óleo essencial mais rentável, agregando-se valor a um produto primário através de tecnologia química. A nova "onda verde" que assola o planeta tende também a tornar mais atraente o uso destes óleos como matérias primas e como produtos de partida em síntese orgânica.

### O Óleo Essencial de Capim-Limão (Lemongrass)

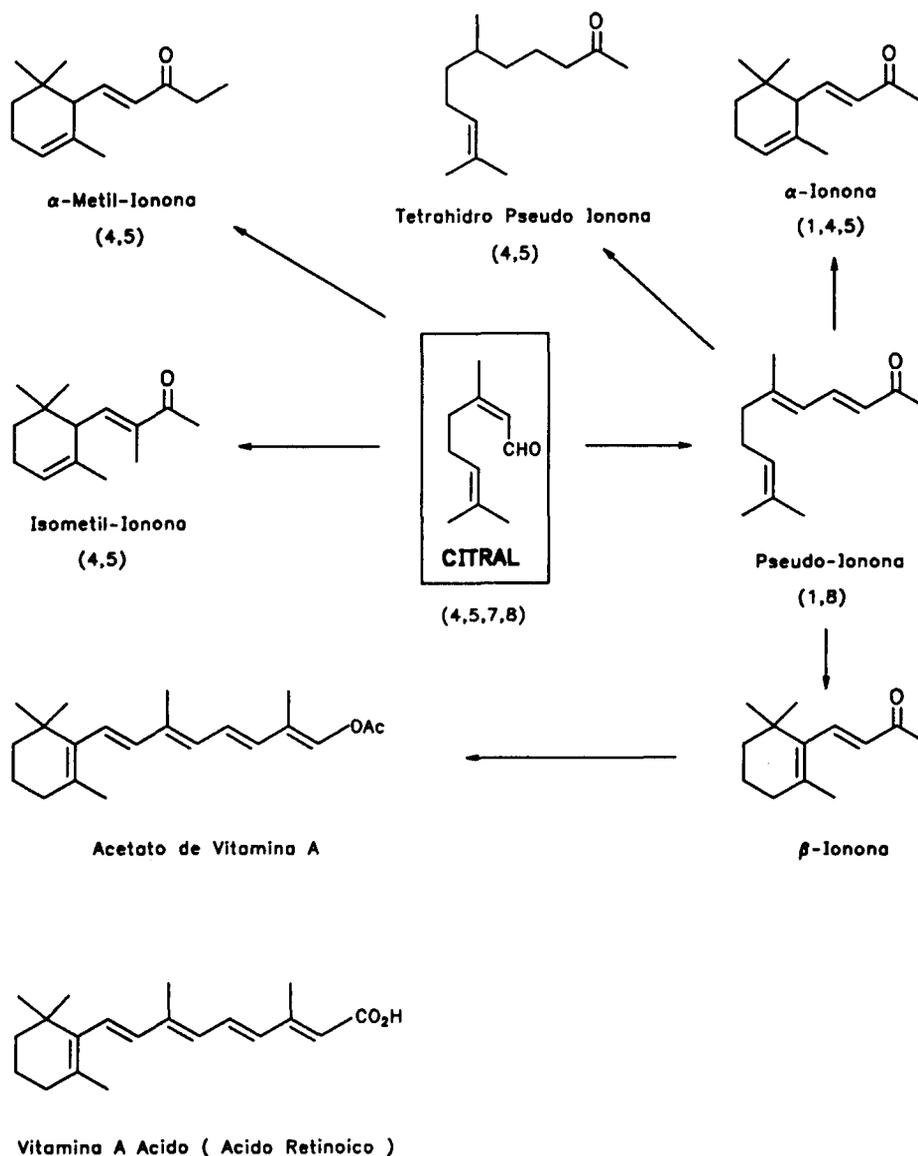
Este óleo é produzido principalmente no Nordeste; seu preço varia de US\$11.00 a US\$15.00/Kg e é constituído principalmente de Citral (mistura de geranial e neral) tendo como constituinte minoritário o mircenol. O teor em citral pode variar de 60 a 80% e determina o preço do óleo. O Citral pode ser uma matéria prima abundante e relativamente barata para obtenção de outros produtos com maior valor comercial. O Esquema 1 demonstra a versatilidade do Citral como ponto de partida para insumos industriais de importância. A Tabela 1 mostra os principais usos destes derivados.

**Tabela 1.** Principais usos dos derivados de óleos essenciais.

1. Fragrância.
2. Sabões, detergentes e cremes.
3. Loção e perfumes.
4. Bebidas não alcoólicas.
5. Sorvetes, doces, gelatinas, pudins e goma de mascar.
6. Xaropes.
7. Condimentos e conservas.
8. Solventes e intermediários de síntese.

A condensação do Citral com cetonas é bastante conhecida e estes derivados são comercializados como produtos finos ou como substâncias de partida para outras sínteses. Alfa-metil Ionona e Isometil Ionona são usadas na indústria de alimentos, principalmente em bebidas não alcoólicas, sorvetes, doces, gelatinas, pudins, etc, enquanto que a Pseudo Ionona é utilizada como fragrância e intermediário na síntese da Alfa e Beta Iononas que por sua vez são intermediários importantes. Uma rota para Vitamina A utilizou por muito tempo a Beta Ionona que é transformada no acetato de Retinol e este por sua vez pode ser transformado em Retinol ou oxidado a ácido Retinóico, cuja propriedade antirruca, recentemente descoberta, elevou o seu preço para a faixa de US\$20-25.00/g.

A condensação simples do Citral com álcoois e glicóis produz os cetais apresentados no Esquema 2, todos com em-



(Os números entre parênteses representam os usos da Tab.1)

**Esquema 1. Produtos de condensação do Citral com Cetonas.<sup>6-9</sup>**

prego nas indústrias de aromas e alimentos (Ver Tabela 1).

Finalmente o Esquema 3 mostra outros produtos derivados do Citral que apresentam interesse industrial.

O p-Cimeno é um intermediário para obtenção de Mosqueno, Tonalídeo e Pantolídeo, todos da categoria de "Musks" sintéticos<sup>12-13</sup>.

É importante ressaltar que estes produtos são obtidos por conversões extremamente simples do ponto de vista químico.

Estas opções podem tornar atraente o cultivo de Capim-Limão em regiões economicamente pobres usando-se a tecnologia química para transformações em produtos mais rentáveis. Esta tecnologia seria uma poderosa ferramenta para regular o mercado, evitando-se as variações no preço do óleo essencial bruto, determinadas pelos grandes compradores, quando há excesso de produção.

#### O Óleo Essencial de *Eucaliptus citriodora*

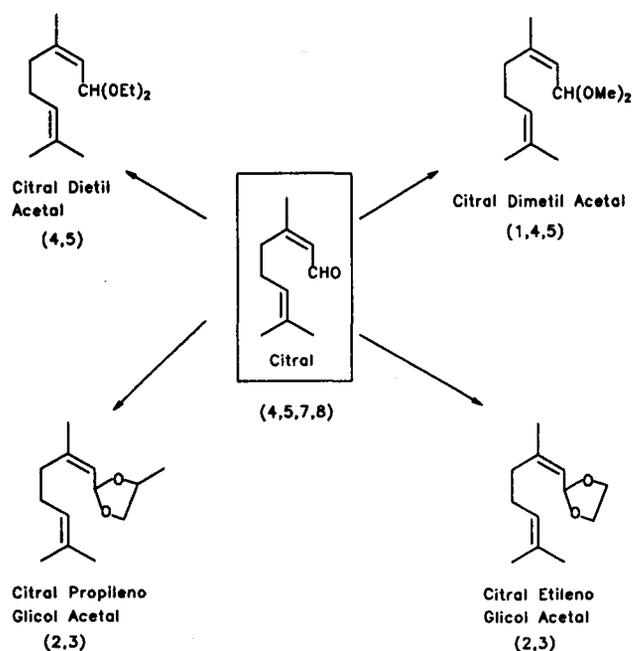
Outro óleo essencial importante do ponto de vista de matéria prima para transformação, é o óleo de *Eucaliptus citriodora*. Os grandes produtores são China e Brasil, sendo que aqui

existem cerca de 15 produtores de porte médio a grande com produção anual estimada entre 700 e 750 toneladas, a maior parte oriunda do Estado de São Paulo<sup>2</sup>.

O preço atual, janeiro de 1992, é da ordem de US\$6-9.00/Kg o que torna atraente a utilização deste óleo, cujo principal constituinte, o Citronelal está presente em proporções que variam de 65 a 80%.

O esquema 4 apresenta os produtos primários derivados diretamente do Citronelal com os seus respectivos usos.

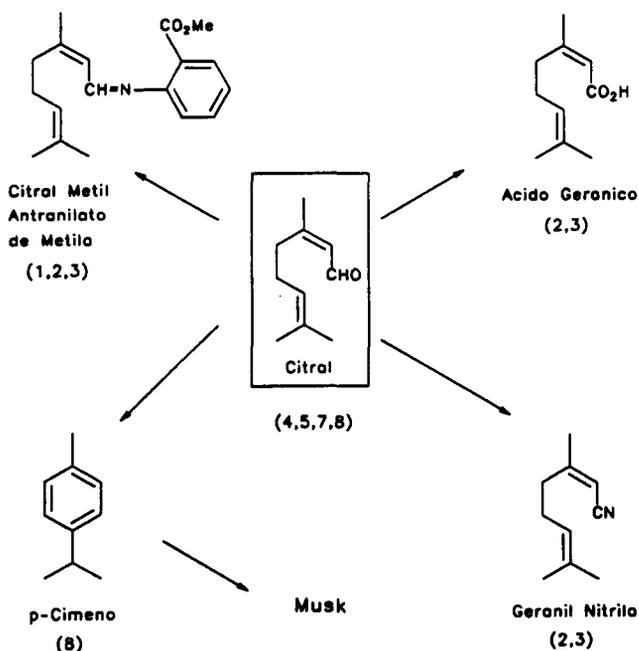
Todos os produtos mostrados no Esquema 4 podem também levar a outros derivados comercialmente importantes tais como: Citronelato de metila e Hidroxicitronelal dialquilacetais, podendo também o Citronelal, por redução, produzir Citronelol que leva a uma outra "árvore" similar de substâncias aromatizantes. Entretanto o principal produto que pode ser obtido por síntese a partir do D-Citronelal é o L-Mentol. Este produto é, depois da Vanilina, o aromatizante de maior consumo. A última estimativa disponível de consumo datada de 1988 indicava o valor de 5600 toneladas, sendo que a América do Sul e Central consomem 700 toneladas.<sup>1</sup>



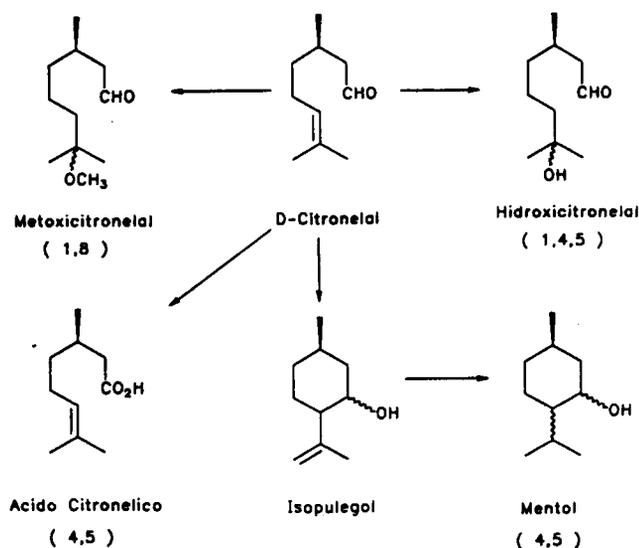
Esquema 2. Reação do Citral com Álcoois (Cetais)<sup>10</sup>

Vários processos para obtenção de mentol sintético são atualmente utilizados; o da Haarmann & Reimer parte do meta-Cresol que é alquilado a Timol e este hidrogenado a Hexahidrotimol, sendo o Mentol racêmico, separado dos outros isômeros por destilação fracionada. Um fabricante australiano produz Mentol a partir da L-Piperitona que é encontrada em várias espécies de eucaliptos daquele país. A Takasago japonesa utiliza no seu processo o D-Citronelal que, neste caso, é obtido de síntese a partir do Mirreno, produzido do Beta-pineno.

No Brasil existem alguns plantios de Menta, entretanto a disponibilidade do D-Citronelal a partir do óleo de eucalipto, torna viável a síntese a partir desta matéria prima.



Esquema 3. Outros Produtos Derivados do Citral.<sup>11</sup>



Esquema 4. Principais derivados primários do Citronelal.<sup>14-17</sup>

Apesar do Mentol possuir 3 centros quirais, e por consequência ter oito isômeros óticos, apenas 4 são formados a partir do D-Citronelal em virtude da manutenção do centro quiral em 1 na ciclização a Isopulegol (Esquema 5). O Mentol racêmico sintético tem valor comercial e é usado em preparações para higiene oral. Entretanto o L-Mentol é o isômero de maior valor, porque as propriedades refrescantes, anestésicas e o aroma de Menta são atribuídos a este isômero, que é encontrado no óleo de Menta natural.

Felizmente os 4 isômeros do Mentol acima mencionados são interconvertíveis sem grande perda da atividade ótica. Desta forma se qualquer isômero do Mentol for aquecido com metóxido de sódio a uma temperatura entre 180-200°C, a mistura entra em equilíbrio com a composição mostrada no Esquema 5 onde o L-Mentol desejado tem proporção majoritária de 62% e donde pode ser separado por uma combinação de destilação fracionada seguida de recristalização dos ésteres benzóicos. O resíduo resultante pode ser novamente equilibrado e todo o processo reciclado.<sup>3</sup>

Finalmente é importante mencionar que a mistura L-Mentol e (+)-neomentol pode ser oxidada a L-Mentona e esta, por reação de Bayer-Villiger, leva à Mentona lactona, como mostra o Esquema 6. Ambas têm mercado nas indústrias de aromas e alimentos.

Além destes compostos outros derivados do Mentol têm aplicação comercial garantida, tais como Acetato, Isovalerato, Propionato e Lactato, além do Mentofurano.

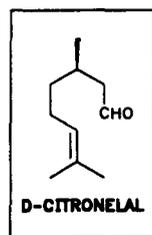
Um aspecto interessante da química envolvida nestas transformações é que aparentemente nada de novo existe em termos de pesquisa básica. Na realidade este não é o caso e apenas para ilustrar apresentamos no Esquema 7 substâncias que a indústria tem interesse em testar como substitutos para o Mentol e que ainda não foram colocadas à sua disposição.

A presença do grupo metil na posição 1 e da hidroxila na posição 3 tendo na vizinhança um grupo volumoso, são condições necessárias para determinar as propriedades refrescantes do Mentol.<sup>1</sup>

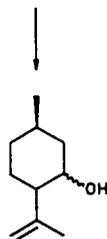
Como conclusão podemos afirmar que o óleo de *Eucalyptus citriodora* pode ser uma importante fonte de matéria prima para várias indústrias constituindo-se numa ponte entre a agro-indústria e a química fina.

#### O Óleo Essencial de Cravo (*Eugenia caryophyllata*)

A região de Valença, Taperoá e Ituberá na Bahia tem craveiros cultivados para tornar o país auto-suficiente neste óleo.

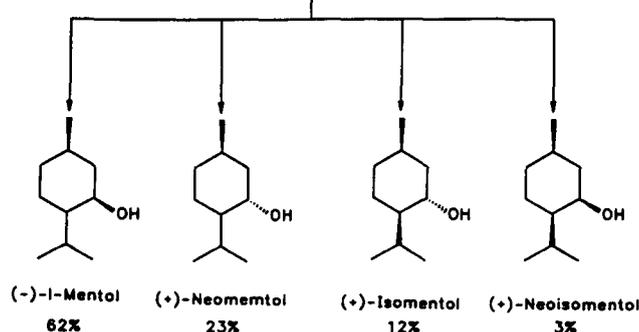


(4,5,7,8)

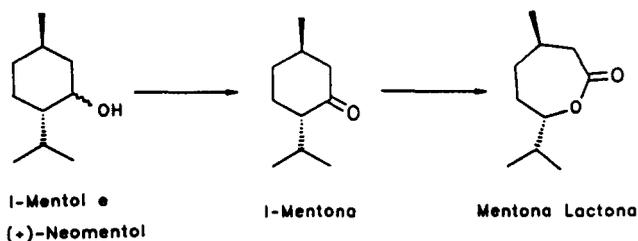


ISOPULEGOL ISOMEROS

H<sub>2</sub>



Esquema 5. Isômeros do Mentol obtidos a partir do D-Citronelal.



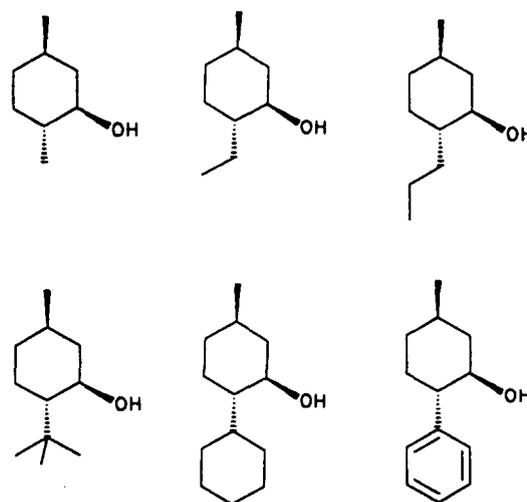
Esquema 6. Produtos Derivados da Mistura L-Mentol (+)-Neomentol.

O óleo essencial do botão de cravo é pouco produzido, embora sua procura seja grande. O botão contém 17% de óleo essencial e o talo que o acompanha contém 4,5-6%. Uma safra média da região de Valença produz 1.200 toneladas de botões e 300 toneladas de talos o que corresponde a 18 toneladas de óleo essencial.<sup>2</sup> O óleo pode conter até 90% de Eugenol, tendo como segundo maior constituinte o Cariofileno.

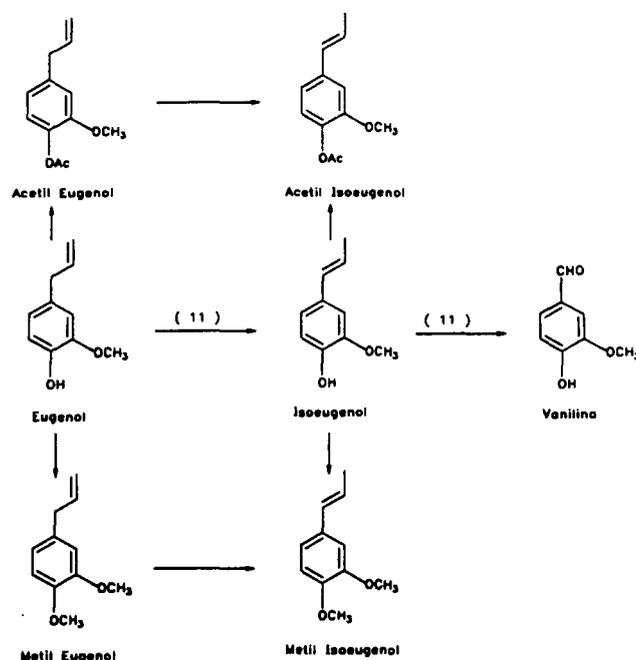
O preço e o teor em Eugenol, colocam este óleo como uma opção econômica como matéria prima para produtos de maior valor comercial.

Os principais produtos derivados do Eugenol são apresentados no Esquema 8.<sup>4</sup>

Apesar dos ésteres e éteres do Eugenol terem utilização comercial, a Vanilina, sem dúvida, é o principal produto oriundo daquele fenol. A Vanilina é uma substância de grande interesse industrial. Além de ser diretamente utilizada como



Esquema 7. Análogos do Mentol desejados pela Indústria.



Esquema 8. Principais Produtos derivados do Eugenol.<sup>18-20</sup>

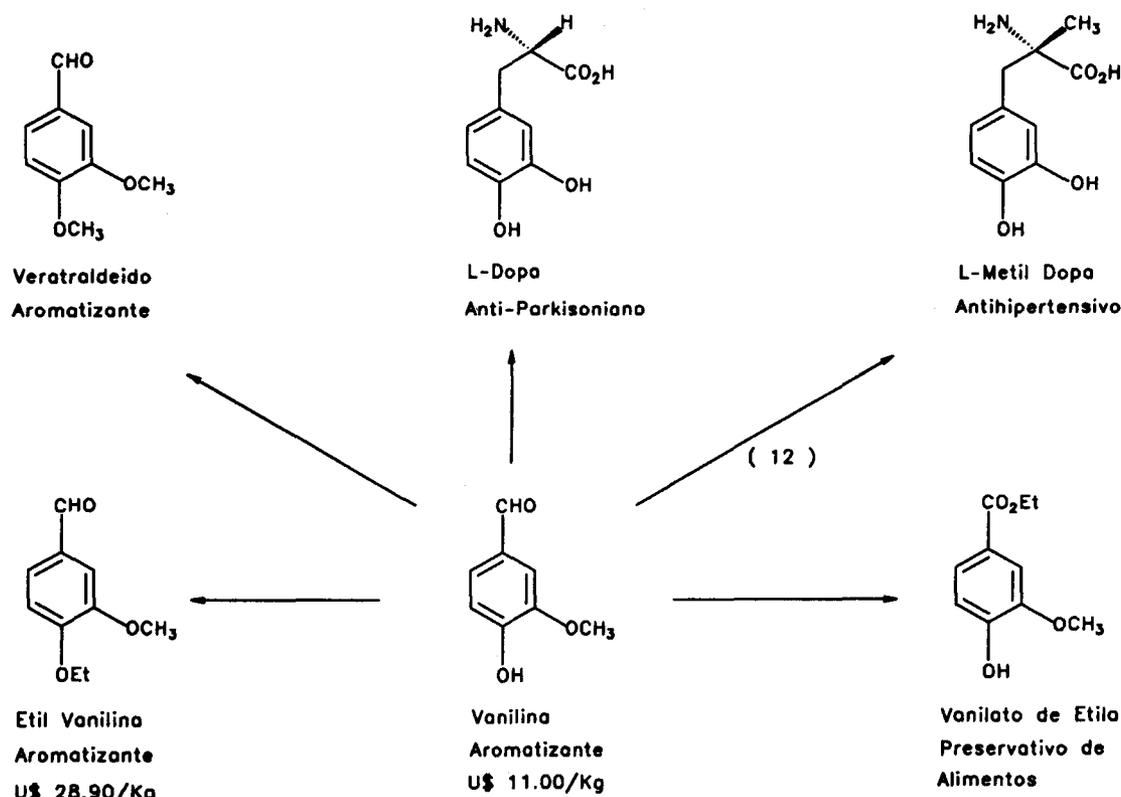
aromatizante em vários tipos de preparações alimentícias e farmacêuticas, está sendo cada vez mais utilizada como matéria prima na síntese de princípios ativos de medicamentos. O consumo de Vanilina em 1981 alcançou a cifra de 5900 t/ano<sup>5</sup>, sendo o produto mais utilizado na indústria de aromas.

A Vanilina é principalmente obtida como subproduto da indústria de papel, sendo também produzida a partir do Guaiacol e da Lignina. A produção a partir do Eugenol tende a aumentar devido a atual regulamentação rígida dos produtos para consumo humano exigir produtos naturais.

O Esquema 9 apresenta os principais produtos obtidos industrialmente a partir da Vanilina.

## CONCLUSÃO

Sendo o Brasil um país de grandes contrastes, seria interessante tirar proveito desta situação em benefício da população. O país tem extensão territorial que permite o empreendi-



Esquema 9. Principais Produtos Obtidos a Partir da Vanilina.

mento agrícola em óleos essenciais, principalmente nas regiões mais carentes como o Nordeste, e isto vem acontecendo recentemente. Este cultivos estão sendo deslocados dos países mais desenvolvidos, que preferem importar o óleo bruto e modificar os seus constituintes através da síntese orgânica. Como produtor, o Brasil pode usar a tecnologia química nestes óleos, como fez com o óleo de Pinho, passando rapidamente de importador para exportador dos produtos sintéticos derivados deste último óleo.

Os exemplos ora apresentados são apenas alguns entre vários óleos essenciais que o país produz ou tem condições de produzir. Os produtos aqui apresentados são reduzidos em relação ao número de substâncias de alto valor que podem ser obtidas destes óleos essenciais.

A química fina pode integrar dentro da nação uma agroindústria extrativa primária à produção de produtos químicos de alto valor, tornando-o auto-suficiente em um setor economicamente estratégico e sensível.

#### REFERÊNCIAS

- Clark, G. S., *Perf. and Flavor.*, (1988), **13**, 37.
- Kiefer, H., "Exploração de Plantas Aromáticas e Óleos Essenciais", *I Simpósio de Óleos Essenciais*, IPT, São Paulo, (1985).
- Sully, B. D., *Chem & Ind.*, (1964), **2**, 263.
- Igarashi, T., "Obtenção de Derivados de Óleos Essenciais", *I Simpósio de Óleos Essenciais*, IPT, São Paulo, (1985).
- "*Encyclopedia of Chemical Technology*", Ed. Kirk-Othmer., 3d. Ed. Wiley (1985).
- Hibbert H. and Cannon, L. T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1924), **46**, 119.
- Olson, G. L., Cheung, H. C., Morgan, K. D., Borer, R. and Saucy, G., *Helv. Chim. Acta.*, (1976), **59**, 567.
- Hoffman - La Roche & Co. Lta., *Pure and Appl. Chem.*, (1976), **47**, 183.
- Bhatt, M. V. and Prasad, H. N. V., *Wld. Rev. Nutr. Diet.*, (1978), **31**, 141.
- Hassner, A., Wiederkerl, R. and Kascheres, A. J., *J. Org. Chem.*, (1970), **35**, 1962.
- Mitchell, W. D. P. and Blumenthal, J. H., *Fr. Patent* 1.555,952 (1968).
- Weber, S. H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1955), **74**, 1179.
- Carpenter, M. S. and Easter, W. M., *J. Org. Chem.*, (1954), **19**, 87.
- Fr. Patent* 1,374,732 (1964).
- US Patent* 2,235,840 (1941).
- US Patent* 3,869,517 (1975).
- US Patent* 3,852,360 (1974).
- Tristram, E. W. et al., *J. Org. Chem.*, (1964), **29**, 2053.
- Suzuki, M. et al., *Chem. & Ind.*, (1972), 687.
- Yamada, S., Yamamoto, M. and Chibata, I., *J. Org. Chem.*, (1975), **40**, 3360.