

BIOMASSA EM AULA PRÁTICA DE QUÍMICA ORGÂNICA VERDE: CRAVO-DA-ÍNDIA COMO FONTE SIMULTÂNEA DE ÓLEO ESSENCIAL E DE FURFURAL

Silvio Cunha*, Danilo Machado Lustosa e Nathan Dias Conceição

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador – BA / Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - INCT em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Miguel Fascio e Vinícius Magalhães

União Metropolitana para o Desenvolvimento da Educação e Cultura, Av. Luis Tarquinio Pontes, 600, 42700-000 Lauro de Freitas - BA, Brasil

Recebido em 6/6/11; aceito em 22/8/11; publicado na web em 26/9/11

BIOMASS IN UNDERGRADUATE GREEN ORGANIC CHEMISTRY EXPERIMENT: ESSENTIAL OIL AND FURFURAL FROM CLOVE BUD. This work presents an optimized integrated experiment for isolation of clove bud essential oil, rich in eugenol, and subsequent utilization of the solid residue for furfural synthesis. The operationally simple laboratory protocols and utilization of water as a solvent in both operations, plus the use of biomass as the starting material for preparation of versatile intermediates in organic synthesis, make the experiments attractive for undergraduate experimental organic chemistry courses in the context of green chemistry. In addition, this is the first description of the use of biomass (clove bud) in the simultaneous preparation of two chemical feedstocks, eugenol and furfural, on experimental organic chemistry courses.

Keywords: green chemistry; undergraduate organic chemistry experiment; clove bud.

INTRODUÇÃO

“Pensar como Cientista e Atuar como Professor”¹ é, para os da academia, o paradigma do nosso século que deve permear todas as ações do professor-pesquisador. Transpô-lo para atividades didáticas que impactem na formação das novas gerações de profissionais da Química, mais que desafiador, é necessário para formar os profissionais aptos à compreensão das demandas sociais relativas à energia, ao ambiente e à saúde, fomentando estes profissionais a atuarem no contexto da interdisciplinaridade, sustentabilidade e inovação.²⁻⁵ O ensino em torno de um tema, mais que na disciplina, ainda que contido em um arcabouço disciplinar, é que melhor formará as novas gerações.²

Nesse contexto, o tema biomassa é um bom exemplo que pode ser explorado na formação experimental dos profissionais da Química. Existem vários relatos neste sentido, e não é novo o emprego de biomassa como matéria-prima para aulas de Química Orgânica. Todavia, a maioria das abordagens é estanque, sendo a biomassa empregada para produzir um único produto, quer seja um óleo essencial, quer seja um intermediário químico.^{6,7} Experimentos desta natureza, demonstrando o aproveitamento de biomassa, cumpriram relativamente bem seu papel até o século passado, mas insistir em propostas centradas apenas na obtenção de um único produto a partir de uma dada biomassa é de pouco valor pedagógico, pois subestimam o potencial desta importante fonte renovável de insumos químicos valiosos e não proporcionam o aprendizado pleno dos princípios da Química Verde, essenciais à formação das novas gerações de profissionais.⁸⁻¹⁰

Em função dos cenários acima e do nosso envolvimento com o desenvolvimento de experimentos e estratégias para o ensino de Química Orgânica na graduação,¹¹ descrevemos aqui uma contribuição que revisita o procedimento de obtenção do óleo essencial do cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), rico em eugenol - valioso tanto *in natura* quanto como fonte de intermediários químicos, Figura 1.¹² As modificações consistem na otimização da etapa de hidrodestilação para que ocorra em tempo adequado a uma aula experimental de 2-3

h e ainda guarde relação adequada entre quantidade de óleo essencial obtido versus energia empregada e, mais importante, aproveitamos o resíduo sólido da hidrodestilação do cravo-da-índia para a preparação de mais um insumo químico, o furfural, que é um intermediário químico muito versátil em síntese orgânica, Figura 2.¹³

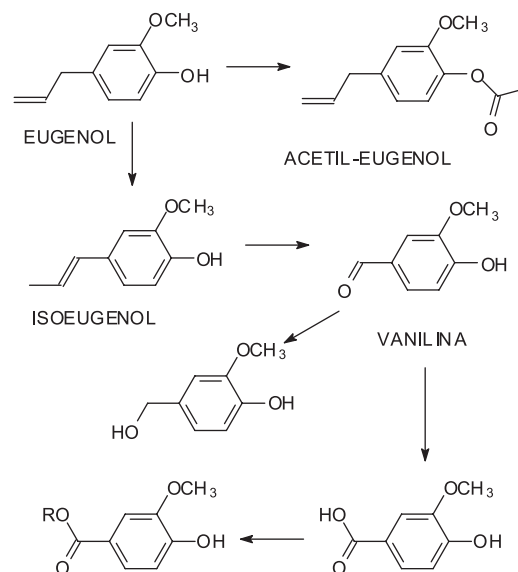


Figura 1. Intermediários preparados a partir do eugenol

Revisitando o procedimento de obtenção do óleo essencial do cravo-da-índia

A obtenção do óleo essencial do cravo-da-índia em aulas experimentais de química orgânica é bem conhecida, e alguns procedimentos clássicos estão disponíveis em livro texto e apostilas de cursos práticos disponíveis na internet.^{6,7} Estes procedimentos diferem na massa inicial de cravo e no tempo total do experimento. Todavia, as

*e-mail: silviode@ufba.br

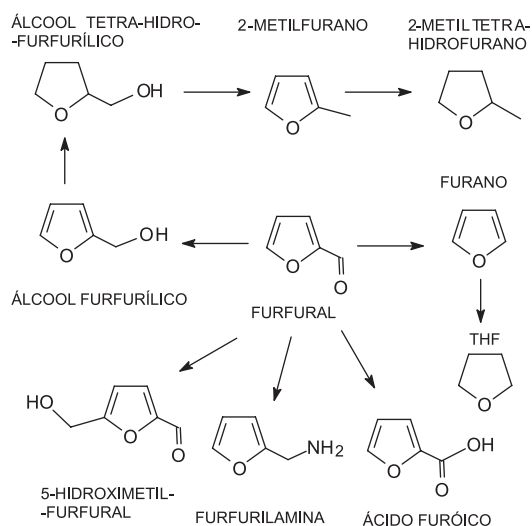


Figura 2. Intermediários preparados a partir do furfural

propostas de aproveitamento do cravo-da-índia envolvem apenas a obtenção do óleo essencial, sendo descartado o resíduo sólido final. Como a aula aqui proposta engloba a utilização do cravo-da-índia para a preparação do óleo essencial e, em seguida, do furfuraldeído, foi necessário reavaliar a massa inicial de biomassa a ser empregada e o tempo de experimento, adequando o tempo total dos dois experimentos, Figura 3. Na Tabela 1 encontra-se a variação da massa de óleo essencial obtida em função do volume de destilado extraído para diferentes amostras do cravo-da-índia adquiridas em mercado popular local. Assim, pode-se avaliar a influência da amostra na exequibilidade dos experimentos propostos.

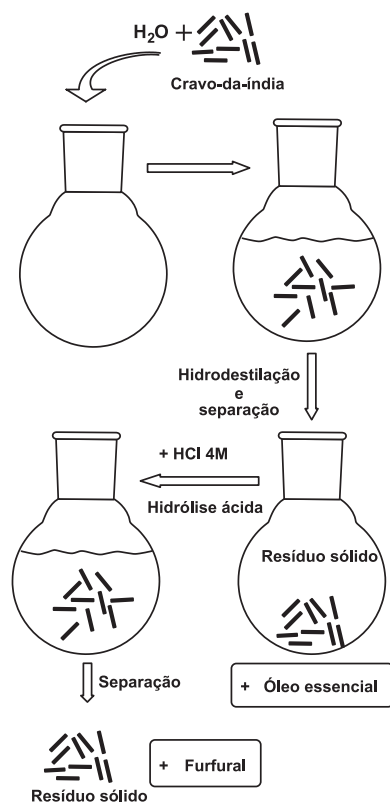


Figura 3. Representação esquemática da preparação dos intermediários químicos

Tabela 1. Massa de óleo essencial do cravo-da-índia em função da amostra (10 g) e volume de destilado coletado

Destilação	Volume coletado (mL)	Massa obtida (g)
1	400	1,4774
2	400	1,6120
3	400	1,1458
4	100	1,0500
5	100	0,9303
6	100	1,0221

O emprego de massa superior a 10 g mostrou-se inviável para a realização dos experimentos sequenciais em apenas um período de aula. Dessa forma, fixando a massa do cravo-da-índia em 10 g, pode-se tanto recolher 400 mL de destilado em aproximadamente 3 h de experimento, quanto cerca de 100 mL em 1 h, sendo obtido sempre mais que 1 g do óleo essencial rico em eugenol, Tabela 1.¹⁴ A vantagem em recolher apenas os primeiros 100 mL consiste em empregar um volume de solvente orgânico extrator quatro vezes menor e a massa de óleo essencial obtida não é seriamente comprometida para os fins de uma aula experimental, como indicado na Tabela 1. Neste ponto, cabe ao instrutor adotar a melhor estratégia em função da natureza do curso, bem como incentivar a discussão sobre os princípios da química verde, como o cálculo do Fator E, para que os alunos discutam as implicações dos dois procedimentos.^{8,10}

O óleo essencial foi analisado através das técnicas espectroscopia na região do infravermelho (IV) e cromatografia gasosa (CG). O espectro de IV obtido (Figura 1S, material suplementar) foi comparado com o espectro de amostra original do eugenol. Na cromatografia gasosa identificaram-se dois picos (Figura 2S, material suplementar), um mais intenso com tempo de retenção 5,4 min e outro com aproximadamente um décimo da intensidade do primeiro, com tempo de retenção de 7,5 min (este pico pode ser relacionado ao β-cariofileno ou ao acetato de eugenila, que são os dois outros componentes minoritários mais comuns, cerca de 7%, do óleo essencial do cravo-da-índia).¹² Comparando este cromatograma com os dados disponíveis na literatura,¹² e em concordância com a análise do espectro de IV, atribuiu-se ao eugenol o pico de maior intensidade, comprovando que este é o componente majoritário, confirmado por co-injeção.

Com o procedimento otimizado aqui descrito é possível associar a obtenção do óleo essencial com a síntese do furfural, pois o estudante pode preparar a próxima etapa do aproveitamento do resíduo sólido do cravo-da-índia na mesma aula. Durante o período de maceração deste resíduo (ver abaixo) é feita a caracterização do óleo essencial, como descrito no parágrafo anterior.

Preparação de furfural a partir do resíduo sólido da hidrodestilação do cravo-da-índia

Nos procedimentos de obtenção do furfural destinados a aulas experimentais de química orgânica na graduação, a biomassa empregada é sempre o sabugo de milho.⁶ Dessa forma, reforça-se no estudante a noção limitada de aproveitamento da diversidade de biomassa, bem como sua utilidade na preparação de apenas um intermediário químico. Ao empregarmos o cravo-da-índia, adotamos a estratégia de aproveitar o resíduo sólido, que seria normalmente descartado, desenvolvendo um procedimento adequado para a síntese de furfural. Assim, utilizando a mesma biomassa de partida, dois intermediários passam a ser produzidos, Figura 3.

Foram desenvolvidos dois procedimentos para a síntese do furfural, que podem ser aplicados em aulas experimentais de curto ou longo pe-

ródos, de forma que a obtenção do óleo essencial e do furfural podem ser realizados na mesma aula ou em aulas consecutivas. Em ambos os procedimentos é necessário lavar o resíduo sólido da primeira etapa sucessivamente com água (ver Parte Experimental), caso contrário o furfural é obtido contaminado com o óleo essencial. Em seguida, o resíduo do cravo-da-índia é tratado com solução de ácido clorídrico 4 mol L⁻¹, podendo ser empregado dois tempos diferentes de maceração. No primeiro método deixa-se o resíduo macerar por 30 min na solução de HCl antes de iniciar a destilação para obter a solução aquosa do furfural. Este é o procedimento indicado para aulas experimentais de maior duração, onde a obtenção do óleo essencial e a preparação do furfural podem ser realizadas no mesmo dia. Para aula de menor duração a maceração ocorre por uma semana na solução de HCl.

Para extrair o furfural do destilado, dois solventes foram avaliados para os dois tempos de maceração, Tabela 2. O emprego de éter etílico mostrou-se mais eficiente que diclorometano para o tempo de maceração maior, enquanto o uso de diclorometano proporcionou a obtenção de maior massa de furfural para o tempo de maceração menor. Todavia, cabe ao professor decidir qual solvente extrator empregar, levando em conta a disponibilidade do mesmo e a infraestrutura do laboratório, uma vez que ambos os solventes se mostraram adequados aos objetivos do experimento de aula de graduação e a variação da massa obtida é função da destreza do estudante e da natureza da amostra de biomassa empregada, pois amostras adquiridas de diferentes fornecedores renderam massas também diferentes.

Tabela 2. Massa de furfural em função de diferentes amostras de cravo (10 g), tempo de maceração e solvente de extração

Amostra	Tempo de maceração	Solvente	Massa obtida (mg)
1	30 min	Et ₂ O	343,4
2	30 min	Et ₂ O	100,0
3	30 min	CH ₂ Cl ₂	728,7
4	30 min	CH ₂ Cl ₂	547,1
5	7 dias	Et ₂ O	356,0
6	7 dias	Et ₂ O	100,2
7	7 dias	CH ₂ Cl ₂	189,6
8	7 dias	CH ₂ Cl ₂	81

A presença do furfural no destilado foi comprovada através do teste com a 2,4-dinitrofenil-hidrazina, cujo produto foi isolado e caracterizado por comparação do espectro na região do infravermelho (Figura 4S, material suplementar) e determinação do ponto de fusão com os dados da 2,4-dinitrofenil-hidrazona preparada de amostra autêntica de furfural. Adicionalmente, a partir do furfural isolado, foram obtidos os espectros na região do infravermelho (Figura 3S, material suplementar) e de absorção molecular na região do UV-Vis (absorções máximas em 226 e 276, Figura 5S, material suplementar) e comparados com aqueles obtidos de uma amostra autêntica. É necessário destacar que esta é a primeira descrição de obtenção de furfural empregando cravo-da-índia.

Com a proposta de ampliar o escopo do experimento desenvolvido, o professor pode optar por quantificar o teor de furfural presente no destilado medindo a absorção de uma amostra na região do UV-Vis, empregando a equação da reta obtida da curva analítica construída com furfural padrão (Figura 6S, material suplementar).

CONCLUSÃO

Os experimentos aqui propostos abrangem diversas técnicas experimentais abordadas em disciplina experimental de química

orgânica, tais como destilação, extração, filtração, cromatografia em camada delgada e determinação de ponto de fusão, contemplado ainda elucidação estrutural por teste químico de caracterização de grupo funcional, preparação de derivado e espectroscopia na região do infravermelho, bem como quantificação de analito orgânico por cromatografia gasosa e/ou absorção molecular.

A flexibilidade de execução permite adotar a preparação dos dois intermediários numa mesma aula ou em duas aulas consecutivas. Dessa forma, dependendo dos objetivos específicos da disciplina, o professor pode adaptar o experimento para atender a diversos aspectos pedagógicos, mesmo que disponha de aulas experimentais de 2-3 h de duração.

Tão importante quanto as características acima mencionadas, os experimentos associados de produção sequencial de mais que um insumo químico a partir da mesma biomassa com rendimentos satisfatórios (no experimento aqui desenvolvido, o furfural e o óleo essencial rico em eugenol, Figura 4), integrando os conhecimentos teóricos desenvolvidos na sala de aula, contribuem para inserir os princípios da química verde na formação experimental dos graduandos. Esta abordagem é, até onde sabemos, inédita em nossos cursos experimentais, o que reforça a necessidade de se desenvolver novos experimentos com este aspecto.

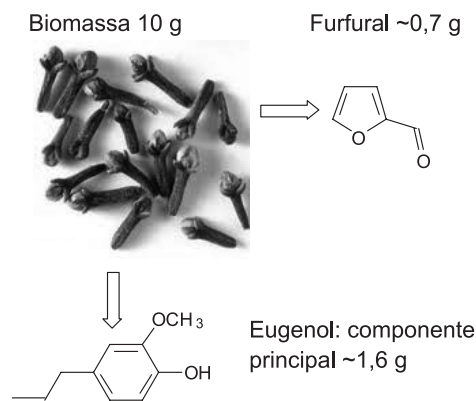


Figura 4. Óleo essencial e furfural obtidos da mesma amostra (10 g) do cravo-da-índia

MATERIAL SUPLEMENTAR

Cromatogramas e espectros nas regiões do infravermelho e do UV-Vis do óleo essencial e do furfural padrão, e curva analítica para o furfural encontram-se disponíveis gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho placa aquecida Microquímica MQAPF 301 e não foram corrigidos. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em disco de KBr ou filme, em um aparelho Shimadzu IR Affinity-1 ou FT-IR Bomem MB100. Os cromatogramas foram obtidos em aparelho GC-HP-5890, coluna DB-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, detector de ionização de chama (temperatura 250 °C, H₂ 30 mL/min, N₂ 30 mL/min, ar sintético 300 mL/min). Condições da análise: temperatura do injetor 250 °C, detector 270 °C, inicial da coluna 120 °C, final 250 °C, gradiente 10 °C/min – 120 °C, 2'/10° C'/250 °C, 5'. Tempo total de análise de 20 min. Gás de arraste H₂ 1 mL por min. Amostras injetadas com divisor 1:100. Os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta foram determinados em solução aquosa, em aparelho Shimadzu UV Mini 1240. A 2,4-dinitrofenil-hidrazona do furfural foi preparada

através do procedimento conhecido e suas propriedades comparadas com os dados da literatura.^{6,15}

Obtenção do óleo essencial do cravo-da-índia

Em um balão monotubular de 250 mL adicionar 10 g de cravo-da-índia e 100 mL de água destilada. Conectar ao balão um adaptador de Claisen e um condensador de tubo reto e aquecer a mistura até iniciar a destilação simples, recolhendo o líquido que destila a 99 °C. Para cada 50 mL de líquido recolhido na destilação adicionar, pelo adaptador de Claisen, 50 mL de água destilada ao balão contendo a mistura cravo/água. Alternativamente, a reposição de água ao balão de destilação pode ser feita à medida que ocorre a destilação, através de um funil de adição com água previamente conectado ao adaptador de Claisen⁷. Interromper o experimento quando forem recolhidos 400 mL do líquido destilado e extrair com éter etílico (3 x 90 mL). Alternativamente, reservar os primeiros 100 mL, deixando prosseguir a destilação até coletar mais 300 mL de líquido; os 100 primeiros mL recolhidos são extraídos com éter etílico (3 x 30 mL). Reunir as fases orgânicas e secar o éter com sulfato de magnésio anidro, filtrar e eliminar o solvente em evaporador rotatório. Recolher e pesar a fração orgânica obtida. Alternativamente, pode-se pesar o balão que irá para a evaporação e, assim, determinar a massa obtida por diferença das massas do balão antes e depois da evaporação do éter. Caracterizar o óleo essencial.

Obtenção do furfural empregando o resíduo do cravo-da-índia da hidrodestilação

Após recolher 400 mL do hidrodestilado, lavar o resíduo do balão contendo o cravo-da-índia cinco vezes com 30 mL de água destilada e adicionar 50 mL de solução de HCl 4 mol L⁻¹. Deixar a mistura fechada, em repouso, à temperatura ambiente por 30 min ou 7 dias (este tempo deve ser previamente definido pelo professor). Após este período, conectar ao balão um adaptador de Claisen e um condensador de tubo reto e aquecer a mistura até iniciar a destilação simples. Quando forem recolhidos 20 e 70 mL de líquido destilado, adicionar, pelo adaptador de Claisen, 50 mL de água destilada. Alternativamente, a reposição de água ao balão de destilação pode ser feita à medida que ocorre a destilação, através de um funil de adição com água previamente conectado ao adaptador de Claisen. Interromper a destilação quando 100 mL de líquido forem destilados. Submeter o líquido recolhido à extração com éter etílico ou diclorometano, empregando 3 extrações de 30 mL do solvente selecionado. Secar a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro, filtrar e eliminar o solvente em evaporador rotatório. Recolher e pesar a fração orgânica obtida. Alternativamente, pode-se pesar o balão que irá para a evaporação e, assim, determinar a massa obtida por diferença das massas do balão antes e depois da evaporação do solvente. Caracterizar o furfural e preparar como derivado a 2,4-dinitrofenil-hidrazona e caracterizar (PF 226-228 °C. Lit.¹⁵ 229 °C).

AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB. Agradecemos ao CNPq pelas bolsas de PIBIC de D. M. Lustosa e N. D. Conceição e à bolsa de produtividade em pesquisa de S. Cunha.

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 575.
2. Pinto, A. C.; Zucco, C.; de Andrade, J. B.; Vieira, P. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 567.
3. Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; Sousa, R. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 571.
4. Ferreira, V. F.; Rocha, D. R.; Silva, F. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 623.
5. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 639.
6. Soares, B. G.; Souza, N. A.; Pires, D. X.; *Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara S.A.: Rio de Janeiro, 1988; Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G.; *Organic Laboratory Techniques Small-Scale Approach*, Saunders College Publishing: New York, 1988.
7. Berci Filho, P.; Porto, A. L. M.; Berlinck, R. G. S.; *Laboratório de Química Orgânica II. Normas de Segurança e Práticas de Laboratório*, disponível em graduacao.iqsc.usp.br/files/atualizaopraticaslabquimicaorganicaII.pdf, acessada em Junho 2011.
8. Corrêa, A. G.; Zuin, V. G.; *Química Verde: Fundamentos e Aplicações*, EdUFSCar: São Carlos, 2009.
9. Centro de Gestão em Estudos Estratégicos, Brasília, 2010; *Química Verde no Brasil 2010-2030*, disponível em <http://www.cgce.org.br>, acessada em Junho 2011.
10. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123; Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825; Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738; Merat, L. M. O. C.; Gil, R. A. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 779.
11. Cunha, S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 906; Cunha, S.; Beretta, M.; Fascio, M.; Santos, A. O.; Rodrigues Jr., M. T.; Bastos, R. M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 364; Cunha, S.; Lião, L. M.; Bonfim, R. R.; Bastos, R. M.; Monteiro A. P. M.; Alencar, K. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 425; Cunha, S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 948; Lopes, W. A.; Fascio M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 670.
12. Arenas, D. R. M.; Ruíz, F. A. R.; Kouznetsov, V. V.; *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1388; Bizzo, H. R.; Hovell, A. M. C.; Rezende, C. M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 588; Craveiro, A. A.; de Queros, D. C.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 224.
13. Corma, A.; Iborra, S.; Velt, A.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
14. Se o professor optar por recolher os 100 mL iniciais da etapa da hidrodestilação é necessário deixar a destilação continuar até recolher mais 300 mL, para que o resíduo do cravo-da-índia possa ser empregado na próxima etapa de síntese do furfural. Este procedimento proporciona a obtenção do furfural não contaminado com eugenol.
15. Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T. C.; *Identificação Sistemática dos Compostos Orgânicos*, 6ª ed., Editora Guanabara Dois S.A.: Rio de Janeiro, 1983.

BIOMASSA EM AULA PRÁTICA DE QUÍMICA ORGÂNICA VERDE: CRAVO-DA-ÍNDIA COMO FONTE SIMULTÂNEA DE ÓLEO ESSENCIAL E DE FURFURAL

Silvio Cunha*, Danilo Machado Lustosa e Nathan Dias Conceição

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador – BA / Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - INCT em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Miguel Fascio e Vinícius Magalhães

União Metropolitana para o Desenvolvimento da Educação e Cultura, Av. Luis Tarquinio Pontes, 600, 42700-000 Lauro de Freitas - BA, Brasil

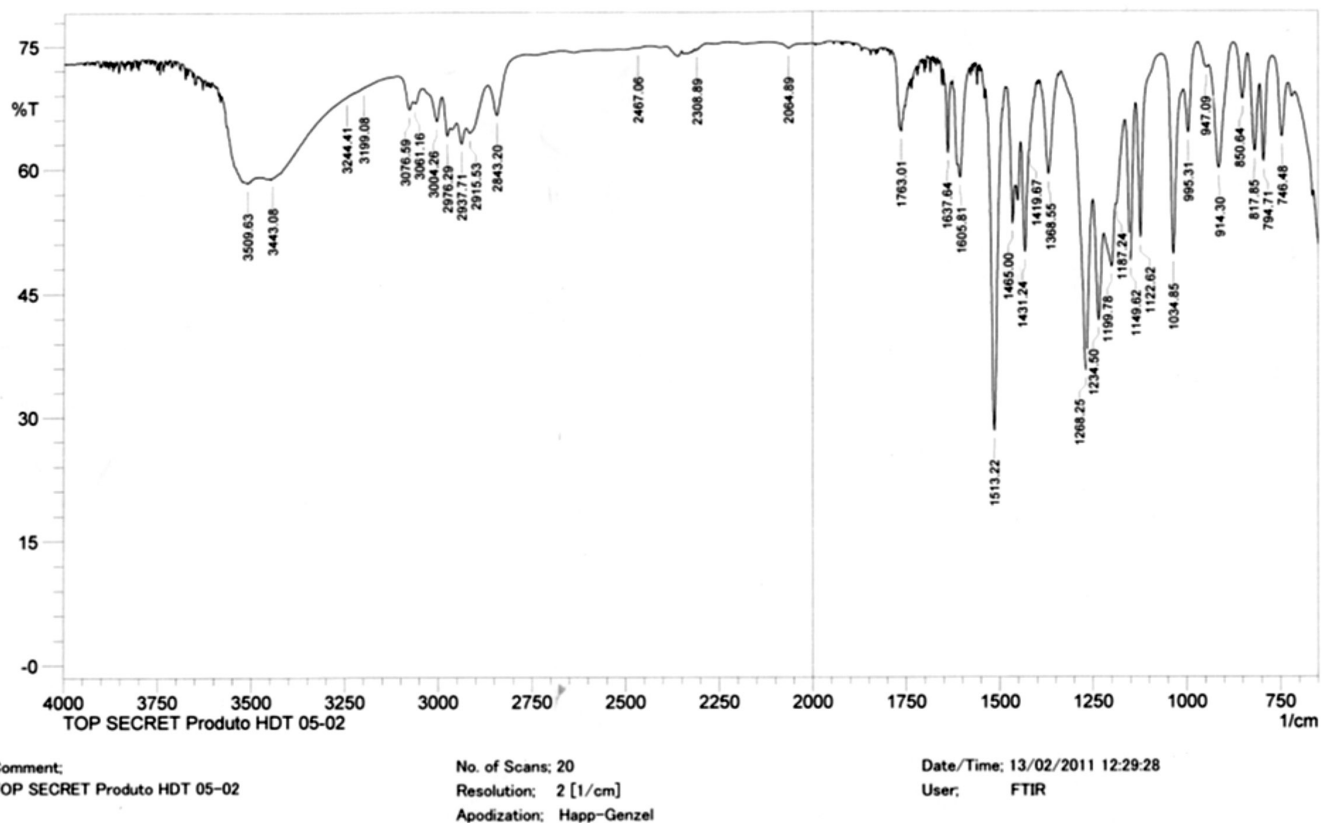
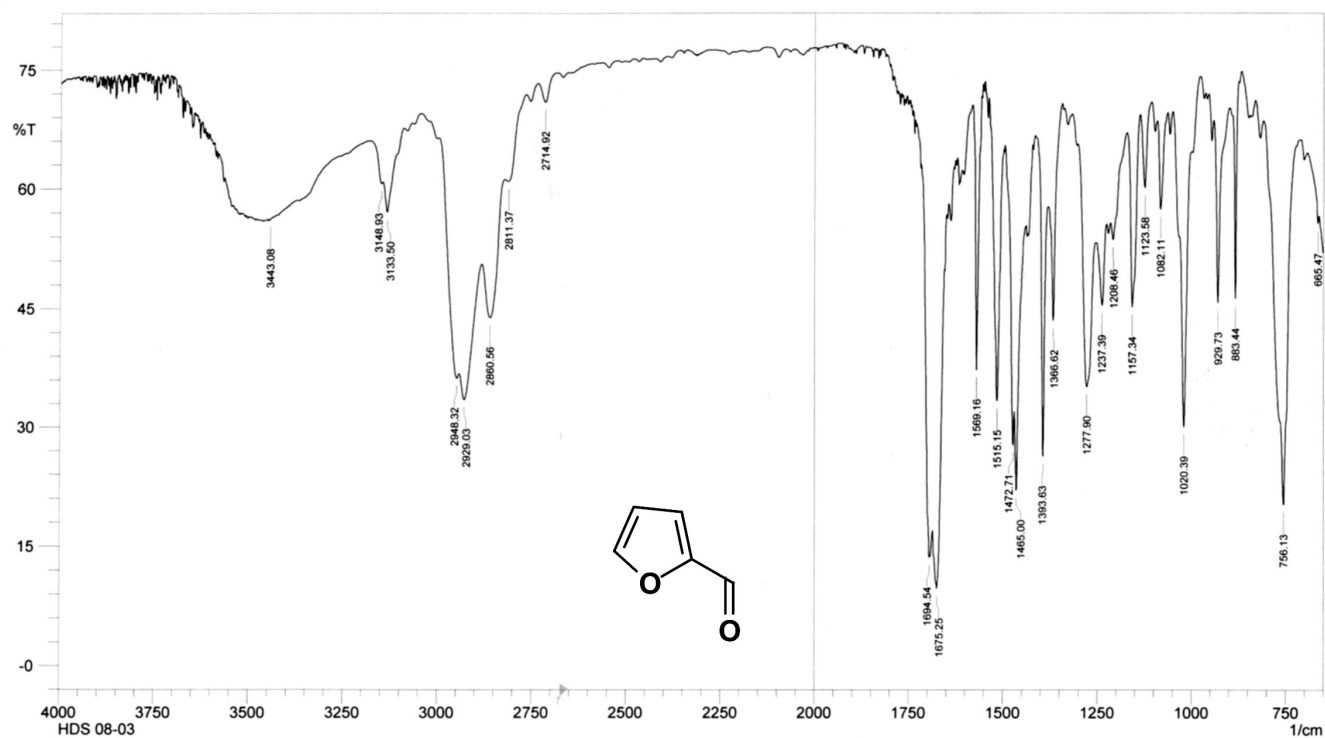


Figura 1S. Espectro na região do infravermelho do óleo essencial do cravo-da-índia



Figura 2S. Cromatogramas do óleo essencial da hidrodestilação do cravo-da-índia (esquerda) e do furfural (direita)



Comment:
HDS 08-03

No. of Scans: 20
Resolution: 2 [1/cm]
Apodization: Happ-Genzel

Date/Time: 08/03/2011 18:33:10
User: FTIR

Figura 3S. Espectro na região do infravermelho do furfural obtido do cravo-da-índia

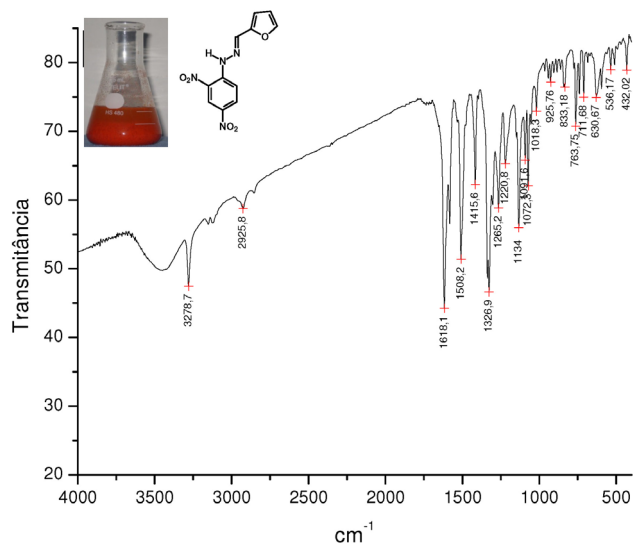


Figura 4S. Espectro na região do infravermelho da 2,4-dinitrofenil-hidrazona do furfural obtido do cravo-da-índia e representação da sua precipitação

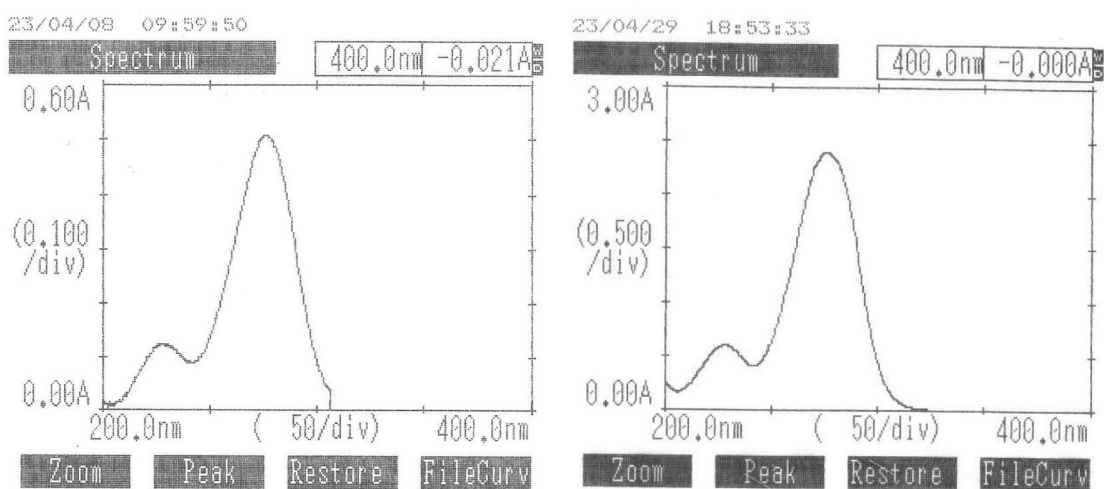


Figura 5S. Espectros de absorção molecular do furfural padrão (esquerda) e do obtido do cravo-da-índia (direita) com máximos em 226 e 276 nm

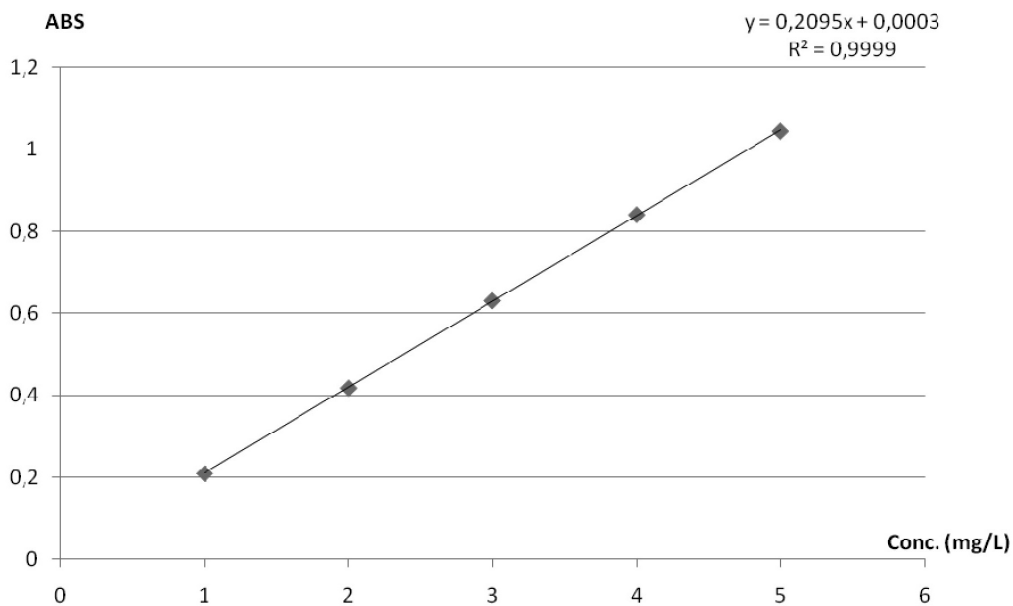


Figura 6S. Curva analítica para o furfural na região do ultravioleta (276 nm)