



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

GISELE LUCIANA DOMONT MARTINS

**DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *P. aduncum* L. RICO EM
DILAPIOL**

BELÉM

2011

GISELE LUCIANA DOMONT MARTINS

**DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *P. aduncum* L. RICO EM
DILAPIOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

BELÉM

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Martins, Gisele Luciana Domont

Destilação fracionada do óleo essencial de *P. aduncum* L. rico em dilapiol/Gisele Luciana Domont Martins; orientador, Lênio José Guerreiro de Faria._ Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Destilação 2. Piperacea 3. Essências e óleos essenciais I.
Título

CDD 22.ed. 660.2842

GISELE LUCIANA DOMONT MARTINS

**DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *P. aduncum* L. RICO EM
DILAPIOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)

Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)

Prof. Dr. José Guilherme Soares Maia
(PPCTA – ITEC – UFPA – Membro)

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu marido Sandro Martins
e a minha querida família: Suely Domont (mãe);
Geraldo (pai);
Luciano (irmão);
Giovana (irmã)
e, em especial, a minha sobrinha Alice Maria.
Minha família, grande incentivadora dos meus
estudos.*

“A grandeza de um ser humano não está no quanto ele sabe, mas no quanto ele tem consciência que não sabe. O destino não é frequentemente inevitável, mas uma questão de escolha. Quem faz escolha, escreve sua própria história, constrói seus próprios caminhos”.

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

A **DEUS** por ter me dado saúde, força e proteção.

Ao meu marido **Sandro Martins**, que sempre me incentivou e me apoiou na realização deste trabalho e também pelo amor e companheirismo que sempre dedicou a mim.

À minha família, que sempre esteve presente em todos os momentos da minha vida e ter me dado condições para realizar este momento tão especial de minha vida: a realização deste trabalho. E, em especial, à minha querida mãe, **Suely Domont**.

À minha sobrinha **Alice Maria** pelos momentos de alegria e brincadeiras.

Ao meu orientador Prof. Dr. **Lênio José Guerreiro de Faria**, por ter estado sempre ao meu lado, desde a graduação com suas palavras positivas de incentivo. Também agradeço pela sua paciência, dedicação, atenção, companheirismo, pelos momentos de descontração, pelos seus conhecimentos técnicos e, principalmente, pela sua amizade. Nos momentos de dificuldade foi quem sempre me estendeu a mão. Meu agradecimento eterno, pois sua ajuda foi essencial para a continuidade dos meus estudos.

Ao Prof. Dr. **José Guilherme Soares Maia**, pela ajuda na concessão do equipamento de destilação fracionada e doação do material necessário para as análises, bem como pelos seus ensinamentos que colaboraram significativamente. Todas as vezes que precisei sempre esteve disposto a ajudar-me. Por isso, serei imensamente grata. Meu muito obrigada!

À minha colega **Elza Brandão Santana**, por sua sincera amizade, por sempre estar ao meu lado me ajudando e me dando forças na realização deste trabalho e, principalmente, pelo seu espírito companheiro e seu alto astral.

À minha colega **Maria da Conceição da Costa Valente**, meu muito obrigada pelos momentos que passamos juntas e pelo auxílio em várias etapas do trabalho.

A **Rafaela Pinheiro**, técnica do laboratório, por sua ajuda na fase experimental do trabalho e também por ter realizado as análises cromatográficas e, principalmente, pelo apoio e dedicação.

Ao seu **Ferdinando Silva** pela colaboração na realização do trabalho.

Ao seu **Antônio** e à aluna da graduação em Engenharia Química, **Tainara**, pela colaboração na etapa experimental.

Aos colegas da pós-graduação **Euzely Pinheiro, João Monteiro e Kelly Cristina Sarmiento**.

Ao aluno de doutorado **Matheus Furtado Braga**, pelo seu apoio técnico, incentivo, dedicação e companheirismo. Ajuda esta imprescindível para a realização do trabalho.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e, em particular, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ) pelo suporte técnico.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, que contribuíram no meu aprendizado e crescimento profissional, principalmente à Profa. Dra. **Cristiane Maria Leal Costa** e ao Prof. Dr. **Célio Augusto Gomes de Souza**.

E finalmente, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

A espécie *Piper aduncum* L. é uma planta de porte arbustivo, popularmente conhecida na região amazônica como pimenta-de-macaco. Dela, pode ser extraído um óleo essencial, rico em dilapiol, de grande interesse econômico pela sua ação inseticida e combate às pragas na agricultura. Esse bioinseticida surge como alternativa para substituir os inseticidas sintéticos, pois sendo de origem natural não causam danos ao meio ambiente e à saúde do homem. Neste trabalho, foram analisadas as propriedades físicas do óleo essencial de pimenta-de-macaco, obtido por destilação por arraste com vapor que apresentou valores médios do índice de refração igual a 1,516 e massa específica igual a 1,08 g/cm³. Estudou-se o processo de destilação fracionada do óleo essencial, visando concentrar o composto de interesse agregando maior valor econômico, o que viabiliza seu emprego na produção de novos produtos. Nesse processo o composto principal é obtido com elevado grau de pureza. Avaliou-se um modelo matemático para a concentração de dilapiol no fundo do balão de destilação, via análise de regressão, em função do tempo de operação, o qual ajustou muito bem os dados experimentais. A análise dos resultados permite afirmar que o processo de destilação fracionada pode ser empregado para separar os constituintes úteis de óleos essenciais. Isso só é possível, pois os óleos essenciais são constituídos por vários compostos orgânicos voláteis de pontos de ebulição e pressões de vapor diferentes, tornando a separação viável. O maior teor de dilapiol obtido experimentalmente pelo processo de destilação fracionada a vácuo foi de 95 %, operando-se nas condições de vácuo (40 mmHg) e temperatura média da coluna de 122 °C, obtendo-se um rendimento médio do processo de 41 % (v/v).

Palavras chaves: *Piper aduncum* L., óleo essencial, dilapiol, destilação fracionada.

ABSTRACT

The species *Piper aduncum* L. is a shrubby plant, popularly known in the Amazon as *monkey-pepper* (spiked pepper). An essential oil, rich in dillapiol, can be extracted from this plant, which is of great economic interest for its insecticidal and pesticide action in agriculture. This biopesticide is an alternative to replace synthetic insecticides as it is from natural origin and does not cause damage to the environment and human health. In this paper the physical properties of the essential oil of spiked pepper were analyzed. The oil was obtained by steam distillation which showed mean values of refractive index of 1.516 and specific mass 1.08 g/cm^3 . The fractional distillation of the essential oil was studied, in order to concentrate the compound of interest, thus, adding greater economic value and enabling its use in the production of new products. In this process a high purity compound is obtained. The assessment was performed using a mathematical model to evaluate the concentration of dillapiol at the bottom of the distillation flask by regression analysis as a function of operating time which set the experimental data very well. The analysis of the results suggests that the process of fractional distillation can be used to separate the useful constituents from the essential oils. This is only possible because the essential oils are constituted of several volatile organic compounds with different boiling points and steam pressures, making the separation viable. The highest content of dillapiol obtained experimentally by the method of fractional distillation was 95 %, operating under vacuum conditions (40 mmHg) and mean temperature of the column of $122 \text{ }^\circ\text{C}$, and the average yield obtained was 41 % (v/v).

Keywords: *Piper aduncum* L., essential oil, dillapiol, fractional distillation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	25
2.1 GERAL	25
2.2 ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO DE LITERATURA	26
3.1 PLANTAS AROMÁTICAS DA AMAZÔNIA	26
3.2 PIPERACEAE	27
3.3 ESPÉCIES DE <i>PIPER</i> DA AMAZÔNIA	27
3.4 PIMENTA-DE-MACACO (<i>Piper aduncum</i> L.)	28
3.4.1 Variedades de <i>Piper aduncum</i> L.	29
3.4.2 Componente principal encontrado no óleo essencial de <i>Piper aduncum</i> L., conhecido como dilapiol	32
3.4.3 Aspectos gerais sobre a planta de pimenta-de-macaco	34
3.4.4 Utilização	35
3.5 ÓLEOS ESSENCIAIS	38

3.6 DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR: PROCESSO EXTRATIVO MAIS UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS	39
3.7 DESTILAÇÃO	44
3.8 TIPOS DE DESTILAÇÃO	46
3.8.1 Destilação simples	46
3.8.2 Destilação fracionada	47
3.8.2.1 Destilação fracionada a vácuo	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	60
4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	61
4.3 MÉTODOS	62
4.3.1 Processo de extração do óleo essencial de pimenta-de-macaco	62
4.3.2 Caracterização das propriedades físicas do óleo essencial de pimenta-de-macaco	68
4.3.3 Processo de destilação fracionada a vácuo em coluna Vigreux	69
4.3.4 Análise da composição do componente principal do óleo essencial de pimenta-de-macaco	74

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR	76
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO ESSENCIAL DE PIMENTA-DE-MACACO	76
5.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA DESTILAÇÃO FRACIONADA	77
5.3.1 Predição da concentração de dilapiol por meio de modelo matemático	81
5.3.2 Cálculo do rendimento do processo de fracionamento	84
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	86
6.1 CONCLUSÕES	86
6.2 SUGESTÕES	87
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICE A	94
APÊNDICE B	95

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Esquemas

Esquema 1	Equipamento piloto de extração de óleos essenciais.	40
Esquema 2	Desenho esquemático do aparelho de destilação por arraste a vapor de água.	64
Esquema 3	Desenho esquemático do aparelho de destilação fracionada a vácuo.	70

Fluxogramas

Fluxograma 1	Sequência do processo de obtenção do óleo essencial de pimenta-de-macaco por arraste a vapor.	67
--------------	---	----

Figuras

Figura 1	Íon-Cromatograma do óleo essencial de pimenta-de-macaco.	32
Figura 2	Estrutura química do dilapiol 4,5-dimetóxi-6(2-propenil)-1,3-benzodioxol.	33
Figura 3	Diagrama T(x) para um sistema líquido-vapor a pressão constante.	45
Figura 4	Diagrama T(x) onde se representa, de maneira simplificada, as sucessivas vaporizações e condensações correspondentes a uma destilação fracionada.	46
Figura 5	Aparelho de destilação simples em escala de laboratório.	47

Figura 6	Aparelho de destilação fracionada em escala de laboratório.	48
Figura 7	Curvas de destilação.	49
Figura 8	Coluna Vigreux.	52
Figura 9	Detalhe de colunas vazias: a - Vigreux, b - Em pêra e c - Jantzen.	53
Figura 10	Detalhe da coluna de enchimento.	54
Figura 11	Torre de pratos de uma coluna de destilação industrial, com destaque para os pratos da coluna, o vapor ascendente borbulha através do líquido que desce pelos tubos.	54
Figura 12	Principais tipos de torres de recheio utilizadas na indústria.	55
Figura 13	Separador flash.	56
Figura 14	Destilação de bebidas alcoólicas em batelada.	56

Fotografias

Fotografia 1	Planta de <i>Piper aduncum</i> L. em seu habitat natural.	29
Fotografia 2	Aspectos gerais das partes aéreas da pimenta-de-macaco.	35
Fotografia 3	Detalhe do formato das espigas, constituinte da parte aérea da planta de pimenta-de-macaco.	35
Fotografia 4	Secagem natural das partes aéreas da planta de <i>Piper aduncum</i> L.	62

Fotografia 5	Detalhe do corpo do extrator.	65
Fotografia 6	Aparelho de destilação por arraste de vapor de água.	65
Fotografia 7	Detalhe do óleo de pimenta-de-macaco obtido após o processo de extração.	66
Fotografia 8	Detalhe da vista frontal da coluna Vigreux.	72
Fotografia 9	Aparelho de destilação fracionada a vácuo, em escala de laboratório utilizado neste trabalho.	72
Fotografia 10	Aspecto visual da amostra de óleo (a), do destilado (b) e de dilapiol concentrado (c).	73

Gráficos

Gráfico 1	Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de <i>Piper aduncum</i> L. em função do tempo de fracionamento, da 1ª Corrida.	79
Gráfico 2	Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de <i>Piper aduncum</i> L. em função do tempo de fracionamento, da 2ª Corrida.	79
Gráfico 3	Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de <i>Piper aduncum</i> L. em função do tempo de fracionamento, da 3ª Corrida.	80
Gráfico 4	Cinética da concentração média de dilapiol presente no óleo de <i>Piper aduncum</i> L. em função do tempo médio de fracionamento.	80

Gráfico 5	Ajuste dos pontos experimentais ao modelo matemático proposto para a concentração de dilapiol presente no óleo essencial de pimenta-de-macaco em função do tempo.	82
Gráfico 6	Distribuição dos resíduos para Cd.	83
Gráfico 7	Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais constituintes voláteis identificados nos oito tipos químicos de <i>Piper aduncum</i> L.	31
Tabela 2	Composição química majoritária do óleo essencial de pimenta-de-macaco.	33
Tabela 3	Algumas propriedades do dilapiol.	34
Tabela 4	Especificações do extrator por arraste a vapor.	63
Tabela 5	Metodologias utilizadas para a análise das propriedades físicas do óleo essencial de pimenta-de-macaco.	69
Tabela 6	Temperatura de ebulição dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de pimenta-de-macaco.	74
Tabela 7	Condições operacionais da análise cromatográfica.	75
Tabela 8	Resultado da caracterização das propriedades físicas do óleo de pimenta-de-macaco a temperatura ambiente de 26 °C.	76
Tabela 9	Resultado dos experimentos do processo de destilação fracionada.	78
Tabela 10	Coeficientes de correlação do modelo matemático proposto.	81
Tabela 11	Resíduos entre valores médios observados e preditos para a concentração de dilapiol (%).	83

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A - componente A

a, b, c, d, h - coeficientes de correlação do modelo matemático proposto

B - componente B

Cd - concentração de dilapiol no fundo do balão de destilação (%)

Cd_{média} - concentração média de dilapiol no fundo do balão de destilação (%)

CG - Cromatografia gasosa

FEQ - Faculdade de Engenharia Química

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

LABIC - Laboratório de Instrumentação Científica

LEPRON - Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais

l - líquido

m - massa inicial da amostra sólida (g)

m_o - massa de óleo obtida experimentalmente (g)

m_{pc} - massa do picnômetro cheio de óleo (g)

m_{pV} - massa do picnômetro vazio (g)

n(l) - quantidade da fase líquida

$n(v)$ - quantidade da fase vapor

P_c - pressão crítica (bar)

p - pressão do sistema

R_d - rendimento do óleo essencial (%)

R_{end} - rendimento do processo (%)

T - temperatura

$T_{ambiente}$ - temperatura ambiente (°C)

T_b - temperatura normal de ebulição (K)

T_c - temperatura crítica (K)

T_{eb} - temperatura de ebulição

$T_{refrigeração}$ - temperatura de refrigeração (°C)

t - tempo (min)

$t_{médio}$ - tempo médio (min)

UFPA - Universidade Federal do Pará

V_o - volume de óleo obtido experimentalmente (cm³)

V_{pc} - volume do picnômetro corrigido (cm³)

V_f - volume final de óleo essencial rico em dilapiol (mL)

V_i - volume inicial de óleo essencial de pimenta-de-macaco (mL)

v - vapor

$x(A)$ - fração molar de A

$x(B)$ - fração molar de B

$x^l(B)$ - fração molar de B na fase líquida

$x^v(B)$ - fração molar de B na fase vapor

η - índice de refração (adimensional)

ρ - massa específica (g/cm^3)

ρ_o - massa específica do óleo essencial de pimenta-de-macaco obtida por picnometria (g/cm^3)

INTRODUÇÃO

A produção de óleos essenciais no Brasil teve início no final da segunda década do século XX, com base no extrativismo de essências nativas para o atendimento do mercado externo. O interesse pelos óleos essenciais está baseado não somente na possibilidade de obtenção de compostos aromáticos (odor agradável), na aplicação de produtos como perfumes, fragrâncias e cosméticos, mas também daqueles possuidores de propriedades terapêuticas, ou como inseticidas, fungicidas, bactericidas, ou ainda, de compostos precursores de substâncias de elevado valor agregado (ANDRADE, 2008).

A química dos produtos naturais está intimamente relacionada à biodiversidade, principalmente vegetal. Neste contexto, o Brasil, que representa duas das maiores diversidades vegetais do planeta, Floresta Amazônica e Mata Atlântica, possui um valioso potencial químico a ser estudado. No que diz respeito ao aproveitamento da flora aromática da região amazônica, com exceção do óleo essencial de pau-rosa (*Aniba rosaeodora*) hoje quase extinto, do óleo-resina de copaíba (*Copaifera* spp.) e das sementes de cumaru (*Dipteryx odorata*), nada mais se conhece com participação efetiva na pauta de comércio da região amazônica. Por outro lado, muitas das espécies aromáticas que ocorrem nos ecossistemas amazônicos estão sob pressão ambiental, seja pela má exploração dos recursos florestais, seja pelos desmatamentos e queimadas exigidos no próprio desenvolvimento da região (ANDRADE, 2008).

O potencial da flora aromática da região amazônica apresenta-se como uma fonte renovável apropriada à produção de essências aromáticas e como alternativa econômica para o desenvolvimento sustentável da região, com reais perspectivas de geração de riqueza. Na verdade, não existe na região amazônica uma só experiência de cultivo e exploração comercial de plantas aromáticas produtoras de óleos essenciais ou aromas. Para uma região com uma flora tão rica e com inúmeras possibilidades econômicas é imperativo que isto ocorra o mais rapidamente possível (MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

Os óleos essenciais e aromas são misturas constituídas de dezenas e, algumas vezes, até por centenas de substâncias químicas pertencentes a várias classes, particularmente aos terpenóides e lignóides (MAIA *et al.*, 1998a). Os óleos essenciais apresentam vários componentes em sua composição. Para isso, é necessário a separação e identificação dessas substâncias para o aproveitamento da flora da região com interesse para aplicações industriais.

Dessa forma, o fracionamento de óleos essenciais surge como um meio para obter compostos isolados de grande interesse para serem empregados na produção de novos produtos de alto valor agregado. A vantagem é que, ao final do processo da destilação fracionada, pode-se obter um composto de interesse comercial isento de qualquer outra substância. Este processo é viável, pois os óleos possuem componentes voláteis com ponto de ebulição e pressão de vapor diferentes tornando a separação possível.

Os bioinseticidas podem ser produzidos a partir de óleos extraídos de plantas encontradas em abundância na região amazônica, como é o caso da pimenta-de-macaco, que possui como um de seus componentes químicos principais – o fenilpropanóide dilapiol, que pode ser considerado eficaz no emprego como inseticida natural, tanto na agricultura tradicional como na agricultura orgânica.

Piper aduncum L., que é um arbusto de ampla distribuição tropical, com ocorrência em solos areno-argilosos, conhecido popularmente como “pimenta-de-macaco” e “aperta-ruão”. Esta espécie é considerada uma planta oportunista que invade áreas desflorestadas após exploração de madeira, de alta rusticidade e elevada resistência às mudanças climáticas (SOUSA *et al.*, 2008).

A planta de pimenta-de-macaco é utilizada na medicina popular da região amazônica em várias doenças (SOUSA *et al.*, 2008). Além de possuir propriedades inseticidas (FAZOLIN, 2007), possui, também, propriedades fungicidas (BASTOS, 2004), larvicidas (ALMEIDA *et al.*, 2009) entre outras.

O óleo essencial de pimenta-de-macaco é fonte de vários estudos, principalmente como potencial para ser utilizado como inseticida natural no combate às pragas que infestam plantações na agricultura.

Produtores rurais geralmente fazem uso de inseticidas químicos para o controle de agentes biológicos que destroem suas culturas. Esses inseticidas têm um elevado poder contaminante para a natureza e também para o homem. A fim de preservar o meio ambiente e assegurar a integridade da saúde dos consumidores, são necessárias novas pesquisas para minimizar o uso de inseticidas sintéticos e aproveitamento da flora da região, economicamente e racionalmente, com produtos que possam fazer um controle biológico natural efetivo.

As propriedades inseticidas da planta de *Piper aduncum* L. são consideradas de origem natural, por não causarem efeitos danosos à natureza, sem contar que a referida planta é considerada abundante na região e com potencialidade de aproveitamento para o desenvolvimento econômico da região. É em virtude disso que o trabalho visa concentrar o componente principal do óleo desta planta, através do processo de destilação fracionada, para se obter um componente com elevada pureza que poderá ser aplicado na produção de produtos ambientalmente seguros.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 GERAL

Realizar a destilação fracionada do óleo essencial de pimenta-de-macaco (*Piper aduncum* L.), rico em dilapiol, em escala de laboratório.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obter o óleo essencial de *Piper aduncum* L., por arraste com vapor de água, calcular o rendimento, identificar e quantificar o componente principal;

- Excluir os componentes de maior pressão de vapor, presentes no óleo essencial de *Piper aduncum* L., a fim de obter dilapiol com uma proporção mínima de 90 % de pureza;

- Analisar a cinética de separação do dilapiol, componente majoritário do óleo essencial de *Piper aduncum* L., no processo de destilação fracionada, em coluna Vigreux.

REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PLANTAS AROMÁTICAS DA AMAZÔNIA

Aqueles que viajam na Amazônia brasileira vão encontrar centenas de plantas, que oferecem frutos, castanhas, fibras, remédios e resinas. Isto se deve em parte a enorme amplitude da Amazônia, sua bacia abrange cinco milhões de quilômetros quadrados, somente no Brasil. Em qualquer local da Amazônia, um hectare geralmente possui entre 125 a 300 espécies de árvores (SHANLEY; SERRA; MEDINA, 2010).

Diversas doenças como: febres, tosses, doenças de pele, ferimentos, pode, muitas vezes, ser tratados com uma grande variedade de medicamentos oriundos de folhas, óleos e cascas da floresta Amazônica (SHANLEY; SERRA; MEDINA, 2010).

A composição química dos óleos essenciais e aromas de plantas aromáticas e frutos da região amazônica vem sendo exaustivamente estudada. O grande interesse no conhecimento dos constituintes voláteis da flora odorífera é a sua contribuição para o desenvolvimento sustentado da Amazônia, tendo em vista a extensão territorial da Amazônia e o elevado número de espécies vegetais existentes (MAIA *et al.*, 1998a).

Tradicionalmente, são poucas as espécies vegetais exploradas comercialmente na Amazônia com propriedades aromáticas. No entanto, o uso popular de dezenas, ou centenas de plantas para aplicação de banhos aromáticos, na preparação de sachets, em perfumes regionais e em rituais religiosos de cunho místico é bastante conhecido, contudo, sem a agregação do conhecimento técnico-científico necessário, que lhes permita uma utilização sistemática e conduzida pelos segmentos organizados do comércio (MAIA *et al.*, 1998a).

De acordo com Maia *et al.* (1998a), as principais famílias de plantas aromáticas da Amazônia, produtoras de óleos essenciais, são as seguintes: Annonaceae, Aristolochiaceae, Asteraceae, Bignoniaceae, Burseraceae, Caesalpinaceae, Cyperaceae, Euphorbiaceae, Fabaceae, Gramineae,

Lamiaceae, Lauraceae, Mimosaceae, Monimiaceae, Myristicaceae, Myrtaceae, Phytolacaceae, Piperaceae, Rutaceae, Scrophulariaceae, Verbenaceae e, finalmente, a família da Zingiberaceae.

3.2 PIPERACEAE

Piperaceae, família pertencente à ordem Piperales, é constituída por 12 gêneros e cerca de 2.000 espécies. Os gêneros *Piper* e *Peperomia* são os de maior representatividade, com aproximadamente 700 e 600 espécies, respectivamente. O gênero *Piper* destaca-se pela produção de óleos essenciais, constituindo importante fonte de matéria-prima para diferentes segmentos da indústria química (ANDRADE, 2008). O gênero *Piper* é principalmente arbustivo, encontrado em áreas alteradas, e *Peperomia* é exclusivamente epífita, presente em jardins. É uma família tropical, ausentes em regiões secas (RIBEIRO *et al.*, 1999).

As plantas da família Piperaceae são ervas, arbustos, pequenas árvores ou lianas, terrestres ou epífitas, com caule provido de nós. As folhas são alternas, opostas, verticiladas ou basais, simples, frequentemente com glândulas contendo óleo aromático; pecíolo com ócrea, geralmente com bainha recobrando o caule, projetando a margem, dando uma ideia de estípula; estípulas presentes, persistentes ou não; lâmina inteira, palmada-lobada ou penínérvea, às vezes lobada na base, glabras ou pilosas. A inflorescência é basicamente uma espiga pedunculada, simples, axilar ou terminal, oposta à folha ou variavelmente arranjada em inflorescências racemosas, espigadas, umbeladas ou paniculadas, mas nunca cimosas. As flores são pequenas, sem perianto, usualmente verdes, frequentemente esbranquiçadas ou amareladas, raramente vermelhas ou mais escuras. Os frutos são drupáceos, carnosos ou secos (RIBEIRO *et al.*, 1999).

A polinização e a dispersão são provavelmente feitas através do vento (RIBEIRO *et al.*, 1999).

3.3 ESPÉCIES DE *PIPER* DA AMAZÔNIA

Espécies de *Piper* (Piperaceae) que ocorrem na Amazônia são muito ricas em fenilpropanóides, tais como safrol, dilapiol, miristicina, elemicina, 3,4-metilenodioxiproprifeno, etc. Propriedades inseticida, fungicida e moluscicida são inferidas a essas espécies. Entretanto, há outras variedades de *Piper* cujos óleos essenciais são ricos em hidrocarbonetos sesquiterpênicos e sesquiterpenos oxigenados, tais como β -cariofileno, espatulenol, (*E*)-nerolidol, biciclogermacreno, α -cadinol (MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

Na família da Piperaceae, podemos encontrar as seguintes espécies: *Piper hispidinervium*, *Piper aduncum* var. *aduncum*, *Piper aduncum* var. *cordulatum*, *Piper amazonicum*, *Piper arboreum*, *Piper callosum*, *Piper cavalcantei*, *Piper crassinervium*, *Piper hostmannianum*, *Piper marginatum*, *Piper ottonoides*, *Piper reticulatum* e *Piper* sp. (MAIA et al., 1998a).

Maia, Zoghbi e Andrade (2000) identificaram, em seus estudos sobre o levantamento das plantas aromáticas da região Amazônica, outras espécies de piperáceas. São elas: *Peperomia circinnata* Link. Var. *circinnata*, *Peperomia pellucida* (L.) Kunth, *Piper aduncum* L., *Piper amapense* Yuncker, *Piper bartlingianum* (Miq.) C. DC., *Piper dactylostigmum* Yuncker, *Piper divaricatum* G. Mey., *Piper duckei* C. DC., *Piper plurinervosum* Yuncker e *Piper vitaceum* Yuncker.

A família Piperaceae, em particular o gênero *Piper*, é considerada um grupo taxonomicamente confuso devido as diferentes espécies apresentarem muitas características morfológicas similares, dificultando a determinação da maioria das espécies (ANDRADE; GUIMARÃES; MAIA, 2009).

3.4 PIMENTA-DE-MACACO (*Piper aduncum* L.)

A pimenta-de-macaco (Fotografia 1) é um arbusto cuja espécie é muito comum, encontrada também nas áreas alteradas dentro da cidade. É facilmente reconhecida pelo ramos avermelhados (principalmente nos nós e próximos deles), pela pubescência áspera e principalmente pelas veias secundárias paralelas (RIBEIRO et al., 1999).

Fotografia 1- Planta de *Piper aduncum* L. em seu habitat natural.

FONTE: MEDEIROS (2011).



De acordo com Maia *et al.* (1998b), o principal constituinte encontrado no óleo essencial da espécie *Piper aduncum* L., chamada “pimenta-de-macaco”, foi o éter fenílico, conhecido como dilapiol. Nos seus estudos, foram analisadas oito amostras de *Piper aduncum* L. e o percentual de dilapiol situou-se na faixa de 31-97 %.

Em várias pesquisas, o óleo essencial de pimenta-de-macaco foi testado contra fungos e bactérias patogênicas, bem como, contra insetos fitófagos que infestam culturas tradicionais da região amazônica, tais como cacau, seringa, pimenta-do-reino e banana, constatando-se nas pesquisas realizadas que uma pequena quantidade desse óleo essencial é necessária para inibir o aparecimento dessas pragas (BASTOS, 1997 apud MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

3.4.1 Variedades de *Piper aduncum* L.

Uma das espécies de piperáceas encontrada na flora Amazônica é o *Piper aduncum* L. que além de ser conhecido como pimenta-de-macaco também pode ser chamado pelos nomes populares de: pimenta-longa, aperta-

ruão, tapa-buraco, pimenta-de-fruto-ganchoso, jaguarandi, jaborandi-do-mato entre outros (ANDRADE, GUIMARÃES, MAIA, 2009). Apresenta como sinonímia botânica as seguintes denominações: *Artanthe adunca* (L.) Miq., *A. celtidifolia* (Kunth) Miq., *A. elongata* (Vahl) Miq., *A. galleoti* Miq., *Piper aduncifolium* Trel., *Piper aduncum* var. *brachyarthrum* (Trel.) Yunck., *Piper aduncum* var. *laevifolium* C. DC., *Piper anguillaespicum* Trel., *Piper angustifolium* Lam., *Piper angustifolium* Ruiz & Pav., *Piper elongatifolium* Trel., *Piper elongatum* Vahl, *Piper elongatum* var. *brachyarthrum* Trel., *Piper elongatum* var. *elongatum*, *Piper elongatum* var. *laevifolium* (C.DC.) Trel., *Steffensia adunca* (L.) Kunth, entre outros sinônimos (MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

A espécie *Piper aduncum* L. apresenta uma distribuição geográfica em vários países. Destacam-se: América Central, Antilhas e América do Sul. No Brasil, nos estados do Amazonas, Amapá, Pará, Mato Grosso, Ceará, Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná (GUIMARÃES; GIORDANO, 2004).

Andrade, Guimarães e Maia (2009) encontraram espécies de *Piper aduncum* L. rica em dilapiol no estado do Pará, abrangendo a região metropolitana de Belém: Ananindeua, Belém, Benevides, Benfica, Bujaru, Marituba, Outeiro e Santa Izabel do Pará; região nordeste: Abaetetuba, Acará, Capanema, Iguarapé Açu, Moju, Peixe Boi, Santarém Novo e Viseu; região sudeste: Bom Jesus do Tocantins, Goianésia do Pará, Marabá, Parauapebas, Pau D' Arco, Redenção e Xingara; região sudoeste: Medicilândia; região do Marajó: Anajás, Breves, Melgaço e Salvaterra; região do Baixo Amazonas: Alter do Chão, Belterra, Juruti, Monte Alegre, Óbidos e Santarém.

Segundo Maia, Zoghbi e Andrade (2000), foram encontrados oito tipos químicos da espécie *Piper aduncum* L., na Amazônia, classificados como *Piper aduncum* dos tipos A a H, com rendimento do óleo essencial da pimenta-de-macaco variando de 1,2-3,4 %.

Devido a complexidade na composição dos óleos essenciais, é necessário fazer uma discriminação entre os compostos contidos em uma essência (BANDONI; CZEPAK, 2008).

A Tabela 1 mostra os principais constituintes voláteis identificados nos oito tipos químicos de *Piper aduncum* L.:

Tabela 1: Principais constituintes voláteis identificados nos oito tipos químicos de *Piper aduncum* L.

Planta	Constituintes (%)
<i>Piper aduncum</i> (A)	Dilapiol (31,5), piperitona (15,1), terpinen-4-ol (11,0), γ -terpineno (7,1), limoneno (5,2)
<i>Piper aduncum</i> (B)	Dilapiol (50,8), piperitona (13,9), terpinen-4-ol (7,3), γ -terpineno (6,5)
<i>Piper aduncum</i> (C)	Dilapiol (56,3), piperitona (7,0)
<i>Piper aduncum</i> (D)	Dilapiol (82,9)
<i>Piper aduncum</i> (E)	Dilapiol (86,9)
<i>Piper aduncum</i> (F)	Dilapiol (91,1)
<i>Piper aduncum</i> (G)	Dilapiol (97,3)
<i>Piper aduncum</i> (H)	Dilapiol (88,1)

FONTE: MAIA, ZOGHBI E ANDRADE (2000).

As diferenças na composição química do óleo essencial dos quimiotipos não constituem apenas produto da influência de fatores ambientais, mas refletem também variação genotípica entre as plantas (ANDRADE, GUIMARÃES, MAIA, 2009). Deve ser considerado, ainda, que uma parte do metabolismo de uma planta, a composição química de sua essência está permanentemente variando, modificando-se as proporções de seus constituintes em outros, segundo a parte da planta, o momento de seu desenvolvimento ou o momento do dia. Mais ainda, devido sua complexa composição, apresenta uma alta probabilidade de sofrer modificações físico-químicas devido às reações entre seus próprios constituintes ou entre estes e o meio (a luz, a temperatura, a presença de enzimas, os componentes do reservatório onde se armazena a essência etc) (BANDONI; CZEPAK, 2008).

É evidente que uma essência está em permanente mudança, não somente durante o metabolismo da planta, mas também depois de extraída. Os

produtos com alta volatilidade vão perdendo-se durante os processos extrativos, quando se utiliza a destilação por arraste de vapor de água. Além disso, quando se obtém uma essência por arraste de vapor, alguns compostos ficam parcialmente retidos na fase aquosa (BANDONI; CZEPAK, 2008).

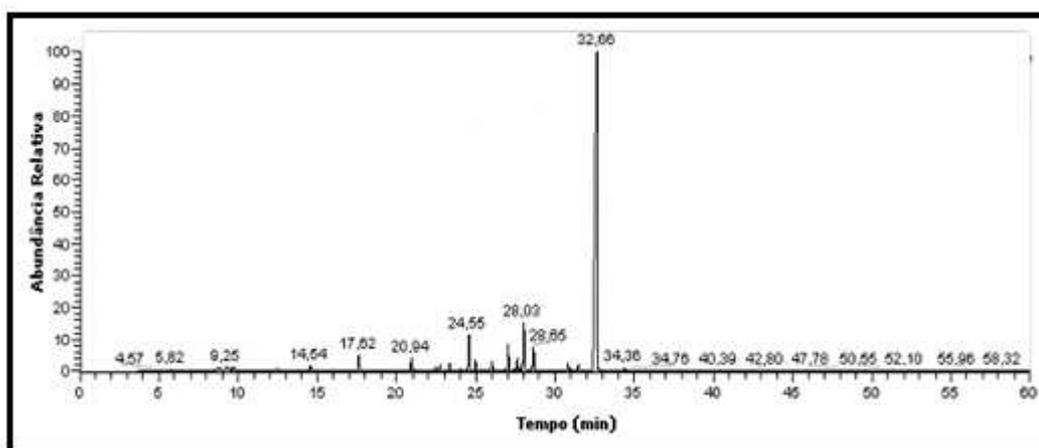
Uma mudança na escala dos processos de extração pode significar uma modificação na qualidade da essência. Dentre os fatores que produzem estas mudanças são: a falta de homogeneidade no aquecimento, o tempo de umedecimento antes da destilação, velocidade de agitação, a utilização de materiais como reservatórios de metais, que podem reagir com as essências; o grau de compactação do material extraído; o pH da água etc (BANDONI; CZEPAK, 2008).

3.4.2 Componente principal encontrado no óleo essencial de *Piper aduncum* L., conhecido como dilapiol

A Figura 1 apresenta um íon-cromatograma do óleo essencial de pimenta-de-macaco, obtido por Andrade (2009) em sistema CG/MS, evidenciando a predominância do dilapiol e a presença dos outros fenilpropanóides e terpenos.

Figura 1 – Íon-Cromatograma do óleo essencial de pimenta-de-macaco.

FONTE: ANDRADE (2009).



Na Tabela 2 está identificada a composição química majoritária presente no óleo essencial de pimenta-de-macaco da Figura 1.

Tabela 2: Composição química majoritária do óleo essencial de pimenta-de-macaco.

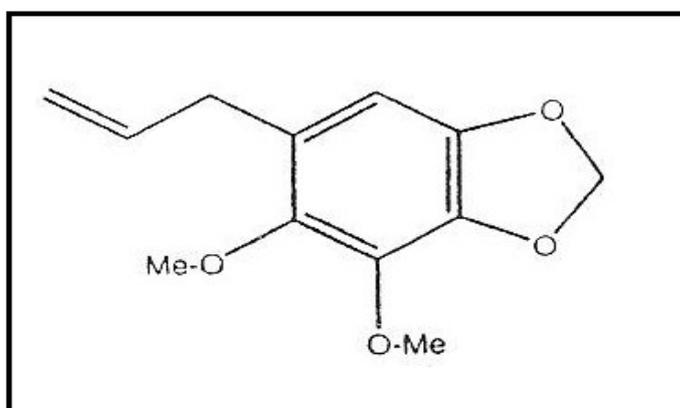
Componentes Químicos	Composição (%)
γ -terpineno	0,8
4-Terpineol	1,08
Piperitona	2,85
β -cariofileno	0,78
Aromadendreno	3,05
Germacreno D	1,00
γ -cadineno	3,54
t-cadina-1,4-dieno	1,98
α -calacoreno	2,87
Elemicina	0,85
Espatuleno	2,83
épo.x.humuleno II	1,21
Dilapiol	64,65
α -cadinol	0,98

FONTE: ANDRADE (2009).

Na Figura 2 é apresentada a estrutura química do dilapiol, componente principal da pimenta-de-macaco.

Figura 2 - Estrutura química do dilapiol 4,5-dimetóxi-6(2-propenil)-1,3-benzodioxol.

FONTE: ADAMS (2007).



Algumas propriedades do dilapiol simuladas através do programa computacional Aspen Hysys encontram-se sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Algumas propriedades do dilapiol.

Propriedades	Valores
Massa molecular	222 g/gmol
Fórmula molecular	$C_{12}H_{14}O_4$
Massa específica (ρ)	0,8425 g/cm ³
Temperatura normal de ebulição (T_b)	545,35 K
Temperatura crítica (T_c)	758,05 K
Pressão crítica (P_c)	76,18 bar

FONTE: ANDRADE *et al.* (2011).

3.4.3 Aspectos gerais sobre a planta de pimenta-de-macaco

Arbusto ou arvoreta, 2-7m, bastante nodoso; folhas membranáceas ou cartáceas (Fotografia 2), elípticas, elíptico-ovadas ou elíptico-lanceoladas, ápice curtamente acuminado, base assimétrica arredondada ou codiforme, opacas em ambas as faces, sendo a inferior finamente pubescente, nervação com pêlos quase adpressos; espigas alongadas (Fotografia 3), flores minúsculas e frutos obpiramidais; frutos drupa amarelada, com minúscula semente marrom (ALBUQUERQUE, 1980 apud MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

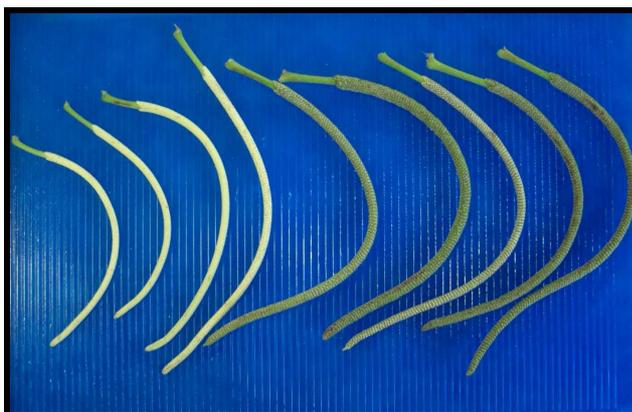
Fotografia 2 – Aspectos gerais das partes aéreas da pimenta-de-macaco.

FONTE: ANDRADE (2009).



Fotografia 3 – Detalhe do formato das espigas, constituinte da parte aérea da planta de pimenta-de-macaco.

FONTE: ANDRADE (2009).



É uma planta muito comum, com ocorrência em áreas abertas tipo savana e floresta secundária, solo argiloso e areno-argiloso. É uma planta invasora que emerge de rodovias recém-abertas em áreas de floresta de terra firme (MAIA; ZOGHBI; ANDRADE, 2000).

3.4.4 Utilização

A pimenta-de-macaco é uma planta endêmica do Brasil e fonte de óleo essencial relativamente abundante, obtido a partir das folhas e galhos finos.

Esse óleo apresenta várias atividades biológicas, dentre elas: antibacteriana, leishmanicida, antifúngica, antioxidante, citotóxica, anticâncer, larvicida, inseticida, antiplaquetária, moluscicida e antiviral (POHLIT; PINTO; MAUSE, 2006).

Um outro ponto importante é que esta planta é utilizada no tratamento de diversas doenças, como estimulante, auxilia na digestão, diurético, anti-malarial, sedativo, no tratamento de constipação, hemorróidas, gonorréia, hemorragias menstruais, diarreia, disenteria e dor de dente. Além disso, é utilizada como adstringente (POHLIT *et al.*, 2008).

Alguns estudos mostram a eficiência do óleo de pimenta-de-macaco nas mais variadas atividades biológicas, dentre eles destacam-se:

Lobato (2007), em seu estudo intitulado: "Ação do óleo essencial de *Piper aduncum* L. utilizado como fungicida natural no tratamento de sementes de *Vigna unguiculata* (L.) Walp." observou que o óleo essencial de *Piper aduncum* L. em diferentes concentrações, mostrou-se eficaz no combate de fungos prejudiciais a sementes de caupi (feijão-de-corda), com resultados conclusivos de eficiência do óleo na concentração de 0,5 %, o que permite recomendar o uso deste óleo essencial de forma econômica e racional. Este ensaio demonstrou o elevado potencial do óleo como agente inibidor de colônias fúngicas e conseqüentemente uma forma biodegradável de se combater fungos fitopatogênicos, inclusive *M. phaseolina*, que contribuem para a deterioração das sementes, morte de plântulas e possíveis perdas na produção, revelando uma nova possibilidade e perspectivas para o tratamento de sementes desta espécie.

Bastos (2004) pesquisou o efeito fungitóxico do óleo essencial de pimenta-de-macaco (*Piper aduncum*) sobre o patógeno *Colletotrichum musae* que causa a podridão dos frutos da banana (*Musa* spp.). Nos estudos realizados observou-se que nas concentrações acima de 100 µg/ml, o óleo inibiu, em 100 %, o crescimento micelial e a germinação dos conídios. Verificou-se também que o melhor desempenho para o controle da doença foi obtido com o óleo a 1,0 %. Concluiu que o óleo de *Piper aduncum*, além de ser um produto biológico natural, apresenta potencial de uso para o controle da podridão de frutos de banana causada por *C. musae* em pós-colheita, com a

vantagem de minimizar o uso dos fungicidas convencionais, de preservar o meio ambiente e proteção a saúde do consumidor.

Almeida *et al.* (2009) constatou as atividades larvicida e inseticida do dilapiol, principal componente do óleo essencial de pimenta-de-macaco, em larvas e insetos adultos de *Anopheles marajoara* (mosquito da malária) e *Aedes aegypti*, (mosquito da dengue). O autor concluiu que na concentração de 100 ppm ocorreu uma mortalidade de 100 % nas larvas em 48 h e em uma concentração de 600 ppm ocorreu uma mortalidade de 100 % dos insetos em 30 minutos.

Fazolin (2007) constatou que a utilização do óleo essencial de *Piper aduncum* pode ser considerado um forte inseticida natural no controle de larvas de *T. molitor*. Considerando-se as concentrações dos óleos essenciais que promoveram mortalidade acima de 80 % de larvas de *T. molitor* expostas por contato em superfície contaminada, pode-se destacar: *T. nocturnum* a 2,5 %, 5,0 % e 7,5 % (vv⁻¹), *Piper aduncum* a 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % (vv⁻¹) e *Piper hispidinervum* a 3,0 %, 4,0 % e 5,0 % (vv⁻¹). O óleo essencial de *T. nocturnum* nas concentrações de 5,0 % e 7,5 % (vv⁻¹) foi letal para a totalidade dos insetos por essa via de intoxicação, diferindo significativamente da mortalidade provocada pelas maiores concentrações do óleo de *Piper aduncum* (7,5 % e 10,0 % (vv⁻¹)) e de *Piper hispidinervum* (4,0 % e 5,0 % (vv⁻¹)). Concluiu que os óleos essenciais de *Piper hispidinervum*, *Piper aduncum* e *T. nocturnum* foram tóxicos para larvas *T. molitor* variando os níveis de mortalidade em função da concentração e da via de intoxicação.

Miranda Júnior (2010) estudou o efeito antimalárico do óleo essencial de duas espécies típicas da região Amazônica *Carapa guianensis* Aubl. (Meliaceae), conhecida popularmente como andiroba, utilizada tradicionalmente como inseticida e no combate à malária. A espécie *Piper aduncum* L. (Piperaceae), conhecida popularmente como pimenta-de-macaco, é usada para tratar doenças inflamatórias. Os óleos brutos foram submetidos a ensaios *in vitro* com os clones do *Plasmodium falciparum* W2 e Dd2. Esses ensaios demonstraram que os óleos apresentaram atividade antiplasmódica, sendo que na concentração de 0,82 ng/mL e 8,2 µg/mL do óleo de andiroba a inibição do clone W2 foi de 100 % e do Dd2 de 71 % após 72 h de exposição,

respectivamente. Os resultados com o óleo de pimenta-de-macaco, na concentração de 1,30 ng/mL, a inibição foi de 100 % para clone W2 e para o clone Dd2, na concentração de 10,3 µg/mL, a inibição foi de 77 % após 72 h de exposição.

3.5 ÓLEOS ESSENCIAIS

A exploração de óleos essenciais começou, historicamente, no Oriente vários anos antes de Cristo, tendo bases de produção na Pérsia, Índia, Egito e em outros países da região. No decorrer do tempo surgiram destilarias de óleos essenciais pelo mundo, mas somente com o advento da química fina a atividade tomou impulso, permitindo a manipulação de produtos com várias aplicações científicas (CHAVES, 1994).

Os óleos essenciais agem como hormônios reguladores e catalisadores. Seus constituintes químicos vêm ganhando espaço e o interesse nas suas várias aplicações como produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios. Isto se deve à condição de segurança que apresentam por serem produtos naturais e possuírem larga aceitação por consumidores, além disso, possuem alto valor agregado e detêm propriedades importantes como atividades antioxidante, antimicrobiana e antifúngica (BANDONI; CZEPAK, 2008).

O termo “óleo essencial” é empregado para designar líquidos oleosos voláteis, dotados de forte aroma, em sua maioria agradável, extraídos de plantas por processos específicos, sendo o mais frequente a destilação por arraste a vapor de água. Os óleos essenciais existem nas plantas em estruturas celulares especiais de secreção, cavidades e canais equizógenos ou lisígenos e pêlos glandulares, podendo ainda estar depositado no lenho das árvores. Desta forma, podem estar presentes em diversos órgãos da planta, difundido pelas partes aéreas, nas flores, nas folhas, no lenho, nas raízes e nas sementes (MAIA e ZOGHBI, 1998). Geralmente apresentam uma coloração translúcida e amarelos ou pardo-amarelos (BANDONI; CZEPAK, 2008).

Do ponto de vista químico um óleo essencial é uma mistura heterogênea e complexa, possuindo de 50 a 300 constituintes voláteis distribuídos principalmente entre terpenóides (mono e sesquiterpenos), lignóides (alil e

propenil derivados), hidrocarbonetos, fenóis, éteres, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos (MAIA; ZOGHBI, 1998).

Os óleos cujos constituintes são formados a partir de dupla origem biossintética, das classes fenilpropanóides e terpenóides, estão representados nas espécies *Piper aduncum*, *Piper cernuum*, *Piper cytopodon* e *Piper marginatum*, onde predominam dilapiol, asarcina, miristicina, elemicina, safrol, anetol, metileugenol, isoosmorhizol, 3,4-metilenodioxipropiofenona e 2-metóxi-metilenodioxipropiofenona, além de mono- e sesquiterpenos (hidrocarbonetos e oxigenados), na sua maioria conhecidos estruturalmente (ANDRADE, 2008).

Geralmente o constituinte principal do óleo essencial possui elevada temperatura de ebulição, na faixa de 150 a 300 °C, e baixa pressão de vapor, indicando assim menor volatilidade em relação aos outros constituintes do óleo (BANDONI, 2003).

Para Bandoni e Czepak (2008) os principais métodos utilizados para obter óleos essenciais a partir de plantas aromáticas são:

- Destilação com água ou hidrodestilação;
- Destilação por arraste com vapor;
- Destilação com água e vapor (Coobação);
- Destilação com maceração prévia;
- Destilação submetida a uma degradação térmica;
- Expressão.

Atualmente, se desenvolvem, em escala mundial, novas tecnologias de extração em âmbito experimental, tais como: microondas, fluidos supercríticos, extrusão etc.

A hidrodestilação mantém-se até hoje como um método de extração de óleo essencial mais acessível devido ao seu baixo custo relativo, facilidade e praticidade de operação em comparação a outros métodos (BANDONI, 2003).

3.6 DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR: PROCESSO EXTRATIVO MAIS UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

A extração por arraste com vapor de água pode ser considerada a mais simples e segura e, inclusive, a mais antiga. Este processo está baseado no

princípio de que a maior parte das substâncias oleosas que se encontram em uma matéria vegetal podem ser arrastadas pelo vapor de água (BANDONI; CZEPAK, 2008).

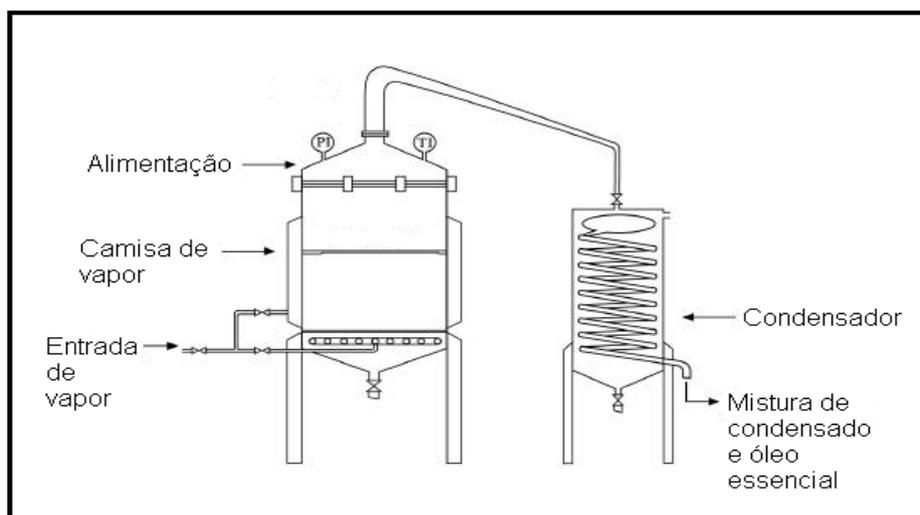
Os constituintes do material vegetal possuem pressão de vapor mais elevada que a da água, sendo arrastados pelo vapor de água. Em pequena escala, emprega-se o aparelho de Clevenger. O óleo essencial obtido, após separar-se da água, deve ser seco com Na_2SO_4 anidro. Preferencialmente, esse método é utilizado para extrair óleos de plantas frescas (LUPE, 2007).

Na destilação por arraste a vapor as estruturas das plantas são colocadas em recipientes e passam a receber vapor de água constantemente. A água na forma de vapor (proveniente de um gerador de vapor) atravessa as estruturas da planta, forçando a quebra das bolsas intercelulares e a liberação do óleo essencial. À medida que este processo acontece, as sensíveis moléculas de óleos essenciais evaporam junto com o vapor de água, saindo através de um tubo no alto do destilador onde, em seguida, passam pelo processo de resfriamento com a utilização de uma serpentina e ocorre a condensação com a água. Forma-se, então, na parte superior do coletor, uma camada de óleo essencial sobre a da água, que é separado por decantação, quando a densidade do óleo for menor que a da água (FARIA JÚNIOR, 2008).

No Esquema 1 é mostrado um equipamento de extração por arraste com vapor de água, em escala piloto.

Esquema 1 – Equipamento piloto de extração de óleos essenciais.

FONTE: BANDONI (2003).



Quando se realizam destilações de plantas aromáticas utilizando unidades de extração com vapor, uma vez efetuada a condensação dos líquidos não miscíveis, se obtém, geralmente no recipiente de decantação emulsões, que podem ser óleo em água e emulsões imersas de água em óleo, que são muito estáveis e difíceis de separar. Estas emulsões, de aspecto leitoso, que se formam, representam um duplo interesse para que sejam tratadas, uma vez que, por um lado, se recupera a essência que se perde, sobretudo, quando são de alto custo e, por outro, contribuir com o ecossistema mediante um tratamento que permite a descontaminação da água de condensação (BANDONI; CZEPAK, 2008).

O processo de destilação por arraste com vapor consiste em uma vaporização à temperaturas inferiores às de ebulição de cada um dos componentes voláteis, por efeito de uma corrente direta de vapor de água, a qual exerce a dupla função de aquecer a mistura até seu ponto de ebulição e diminuir a temperatura de ebulição por adicionar pressão de vapor, que se injeta nos componentes voláteis dos óleos essenciais. A destilação de plantas aromáticas se efetua geralmente sobre baixas pressões, com o fim de não deteriorar os constituintes do óleo essencial, pelo efeito de temperaturas muito elevadas (BANDONI; CZEPAK, 2008).

Este método utiliza vapor de água como o único agente para uma extração de óleos essenciais e aromas. Logo, este processo de extração pode produzir produtos livres de solventes. Extrair ou fracionar uma mistura em condições brandas em ambiente não oxidativo pode ser livremente usado na fabricação de vários produtos, já que é um processo de separação que causa pouca ou nenhuma poluição.

De acordo com Bandoni e Czepak (2008) a destilação por arraste com vapor de água possui uma grande quantidade de vantagens que ocorre devido:

- O vapor de água pode ser muito econômico em comparação com outros solventes orgânicos, isso não considerando a energia térmica envolvida para se obter vapor de água, ou seja, gastos com consumo de energia elétrica ou combustível;
- Assegura que não ocorra super aquecimento do óleo essencial;
- Não requer a utilização de equipamentos sofisticados.

Os extratos naturais são os mais complexos pela sua composição, porém são os mais fáceis de isolar ou purificar por sua baixa temperatura de ebulição. Uma planta com uma essência que contém poucos componentes majoritários, dispõe-se de um material facilmente purificável, de relativa alta pureza e obtido de uma fonte renovável, portanto, de custo baixo e disponível em quantidade suficiente. Estas características, somadas à alta variabilidade genotípica das plantas aromáticas, fazem dos óleos essenciais uma fonte ideal de matérias-primas para a indústria. As essências que se oferecem no mercado podem ser submetidas a uma série de processos industriais com o objetivo de melhorar suas características organolépticas, concentrar seus componentes úteis, facilitar seu processamento industrial ou simplesmente homogeneizar sua qualidade (BANDONI; CZEPAK, 2008).

Para Bandoni e Czepak (2008) os três processos industriais mais utilizados para concentrar os componentes úteis de óleos essenciais são:

- **Retificação** é o processo mais comum. Consiste em fracionar, mediante uma coluna de retificação, o óleo essencial, obtendo-se porções que são analisadas individualmente. Aquelas que tenham uma mesma qualidade se juntam. Normalmente um óleo essencial se fraciona em três partes: frações leves, parte média e as frações mais pesadas. Isto se faz para eliminar produtos não desejáveis que aparecem durante o processo de extração, por decomposição térmica do material vegetal, e que se eliminam as primeiras e últimas frações.

- **Fracionamento** é similar à retificação, porém, neste caso, se faz uma partição mais específica em função da composição da essência.

- **Desterpenação** é um processo utilizado para remoção de terpenos de óleos essenciais, principalmente as essências cítricas que possuem uma alta porcentagem de monoterpenos, principalmente limoneno. A solubilidade das essências em água ou em soluções hidro-alcoólicas é inversamente proporcional ao seu conteúdo em monoterpenos, portanto, para permitir uma fácil dissolução das essências cítricas em meio aquosos, devem ser processadas previamente para eliminarem-se estes monoterpenos. Confirma-se desta forma que as características organolépticas das essências cítricas não

provêm de seus monoterpenos, mas sim da porção restante. Dessa forma, reduzindo-se drasticamente o conteúdo de monoterpenos, se obtém um duplo propósito: facilitar a solubilização, a manipulação destas essências em formulações aquosas por um lado e concentrar o odor e o sabor das mesmas, o que redundará em um melhor aproveitamento de suas propriedades organolépticas. Existem diversas técnicas para o desterpenamento, porém as mais comuns são por intercâmbios entre dois solventes, com uma coluna de destilação molecular, ou por extração com fluidos supercríticos.

Muitos pesquisadores têm estudado processos envolvendo fluidos supercríticos para concentrar óleos essenciais. As aplicações de fluidos supercríticos surgem como um processo alternativo de separação, já que visam a máxima recuperação do produto com o mínimo de contaminação pelo solvente. O fluido supercrítico mais utilizado é o CO₂, sendo utilizado no processamento de diversas matérias primas, como grãos de café, laranja, águas poluídas, plantas, frutas, raízes, fungos, óleo de peixe, etc (MENDES; OLIVEIRA; ULLER, 1997). O poder solvente do CO₂ supercrítico é maior para compostos menos polares e com massa molecular pequena. Desta forma, são muito solúveis os aromas, os terpenos e os lipídios devido a sua baixa polaridade (BANDONI; CZEPAK, 2008).

Mendes, Oliveira e Uller (1997) estudaram as condições operacionais do fracionamento de óleos de citros (*Cymbopogon citratus*) utilizando fluido supercrítico, a fim de obter óleos concentrados com uma baixa concentração de terpenos já que estes compostos tornam o sabor e o aroma relativamente instáveis, e constataram que as melhores condições operacionais para a separação das frações do óleo da laranja estão entre 313,2 e 333,2 K e 70 e 90 bar.

Paviani (2004) estudou o efeito das variáveis de extração (temperatura e pressão) sobre o rendimento da extração do capim-limão empregando dióxido de carbono como solvente e observou que um aumento na pressão à temperatura constante leva a um aumento no rendimento do óleo. A extração supercrítica com CO₂ a altas pressões de capim-limão, em temperatura de 40 °C e pressão de 200 bar, foi a que apresentou maior rendimento.

Bandoni e Czepak (2008) ainda citam outros processos industriais, tais como: desceramento, filtração, reações (esterificação, hidrogenação e hidratação), descoloração, lavagem, standardização e isolamento de produtos específicos.

3.7 DESTILAÇÃO

Os equilíbrios entre fases são formados por mais de uma substância, ou seja, sistemas com composição variável. Equilíbrio entre líquidos e vapores são bastante importantes, pois seu estudo é fundamental para o conhecimento da operação de destilação, bastante usada no laboratório e na indústria.

A variável principal a ser determinada é composição do sistema e isto pode ser feito de muitas maneiras, conforme a natureza das substâncias envolvidas: titulação, medida de densidade, de índice de refração, cromatografia em fase gasosa, em fase líquida, espectrofotometria, etc (CHAGAS, 1999).

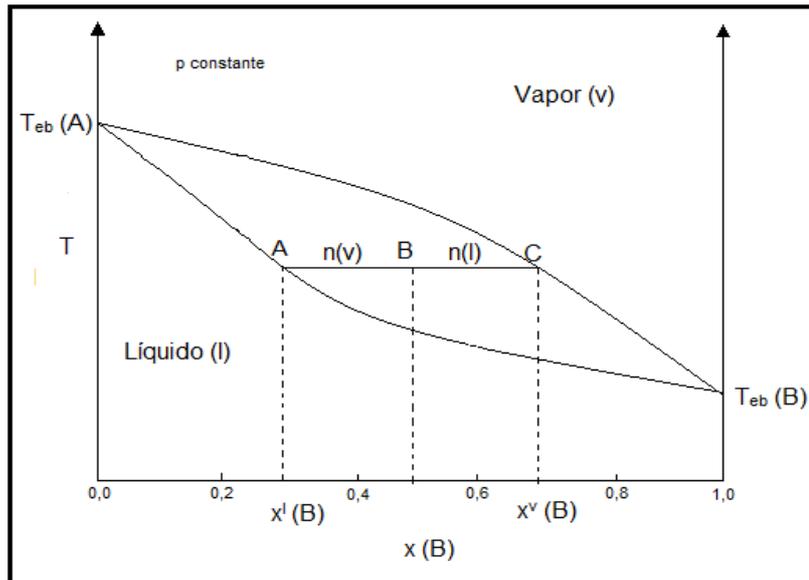
Estabelece-se, para uma determinada composição do sistema, a temperatura e a pressão de equilíbrio entre o líquido e o vapor, bem como a composição de cada uma das fases. Os dados obtidos, para um sistema de dois componentes (A, B), onde se mostram as temperaturas de equilíbrio, T , e as correspondentes composições de cada uma das fases, $x(B, l)$ e $x(B, v)$, sendo que a pressão do sistema, p , é fixa, controlada através de um manostato.

Conforme Chagas (1999) estes dados são utilizados para se construir diagramas em que na abcissa representa-se a fração molar da espécie B no sistema, $x(B)$, e na ordenada ou a temperatura de equilíbrio líquido-vapor (a p constante), ou a pressão de equilíbrio (a T constante). A Figura 3 representa um diagrama genérico $T(x)$, em que $x(B)$ vem ser a fração molar de B no sistema, $x^l(B)$ a fração molar de B na fase líquida e $x^v(B)$ a fração molar de B na fase vapor. Os símbolos $n(l)$ e $n(v)$ são utilizados para designar as quantidades das fases líquidas e de vapor, respectivamente. A curva inferior é chamada curva do líquido e a superior, curva do vapor. Existem outros nomes para designar os pontos pertencentes a estas curvas: ponto de bolha (na curva

inferior) e ponto de orvalho (na curva superior). As linhas horizontais, como a reta ABC, são chamadas linhas de amarração ou de união, em que $x(A) + x(B) = 1$.

Figura 3 – Diagrama T(x) para um sistema líquido-vapor a pressão constante.

FONTE: CHAGAS (1999).

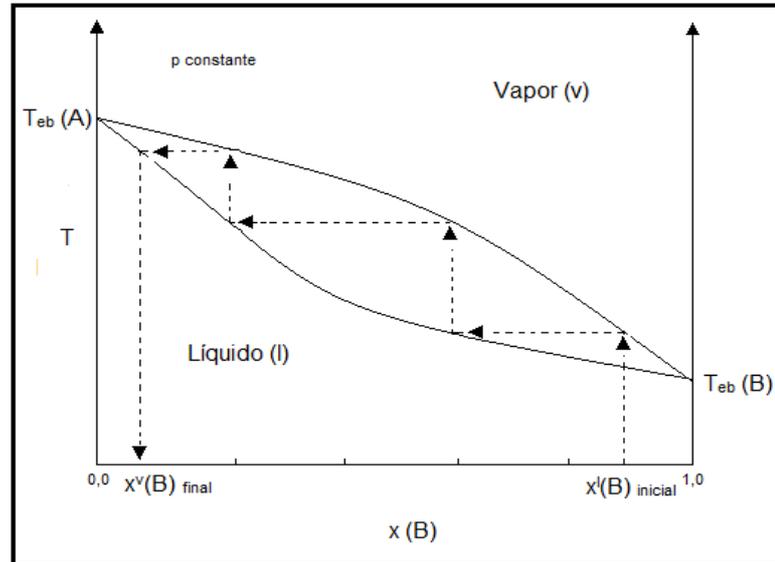


Uma das aplicações destes diagramas é no estudo da operação de destilação. Além de sua importância prática no laboratório (pequenas quantidades) e na indústria (grandes quantidades), o estudo da destilação serve também como modelo para outras operações mais complexas.

No diagrama T(x) (Figura 4) está indicando como seria a destilação fracionada por meio de “degraus” entre as curvas de líquido e vapor. Cada “degrau” corresponde a uma destilação simples. Partindo-se de um líquido de composição $x^l(B)_{inicial}$, chega-se, após sucessivas vaporizações e condensações, representadas pelos degraus, a um vapor de composição $x^v(B)_{final}$, que é condensado. Um conceito utilizado no estudo da destilação é o de placa ou prato teórico, que corresponde a um “degrau” indicado neste diagrama. O nome e a idéia vieram do prato de uma coluna de destilação industrial, no qual ocorre, aproximadamente, uma destilação simples. Uma coluna de fracionamento de 10 pratos teóricos corresponderia a 10 destilações simples sucessivas do mesmo sistema (CHAGAS, 1999).

Figura 4 – Diagrama T(x) onde se representa, de maneira simplificada, as sucessivas vaporizações e condensações correspondentes a uma destilação fracionada.

FONTE: CHAGAS (1999).



3.8 TIPOS DE DESTILAÇÃO

Encontram-se descritas na literatura dois tipos de destilação: uma muito utilizada em escala de laboratório e outra frequentemente utilizada na indústria do petróleo. São elas, respectivamente:

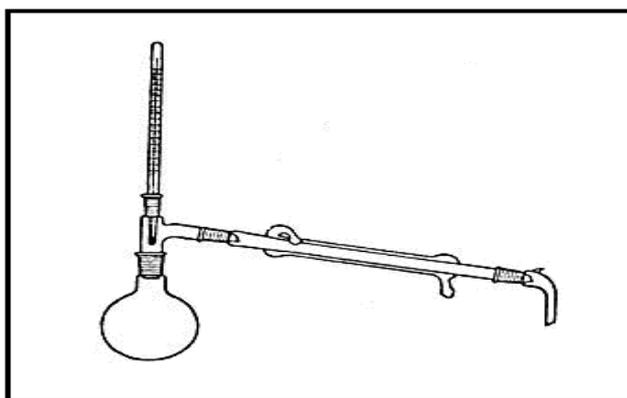
3.8.1 Destilação simples

A destilação simples (Figura 5) consiste em aquecer a amostra líquida, vaporizá-la e em seguida condensá-la. Partindo-se de uma mistura em que o componente A é mais volátil que B, ou seja, a temperatura de ebulição de A é menor que a de B, o vapor mais rico em A que o líquido, e após a sua condensação será um líquido mais rico em A que em B. É o que se faz na fabricação de aguardentes, por exemplo, em que se parte de uma mistura de água e etanol, com cerca de 10 % deste último, obtendo-se, após a destilação, uma mistura com cerca de 50 % de etanol. No diagrama T(x) (Figura 3), o “caminho” formado pelos pontos $x^l(B)$, A, B, C e $x^v(B)$ correspondente a uma

destilação simples. A mistura líquida inicial de composição $x^l(B)$ é aquecida até começar o desprendimento de vapor (ponto A). A linha de amarração ABC determina, na intersecção com a curva de vapor, a composição do vapor $x^v(B)$, que é então condensado fornecendo um líquido de mesma composição. Evidentemente, no processo real, as composições do líquido que está sendo aquecido e do que está sendo destilado (vapor condensado) estão sempre variando e o operador deve saber o momento de interromper o processo (CHAGAS, 1999). Numa destilação de uma mistura o equilíbrio nunca é atingido em ponto algum, contudo é possível escolher um trecho de calma onde o vapor do topo deste tenha a composição necessária para o equilíbrio com a base (RANGEL, 1997).

Figura 5 – Aparelho de destilação simples em escala de laboratório.

FONTE: VOGUEL (1971).



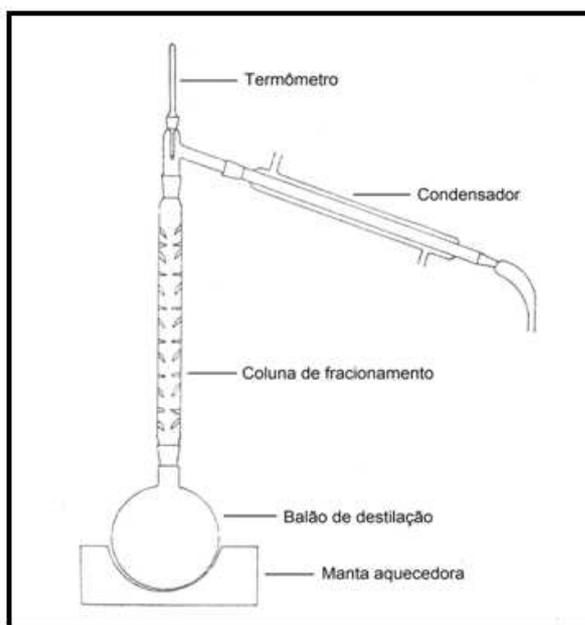
3.8.2 Destilação fracionada

O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação. Esta operação unitária é também denominada fracionamento ou destilação fracionada (Figura 6). A separação dos constituintes está baseada nas diferenças de volatilidade. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa do líquido para o vapor e deste para o líquido. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. O líquido está no seu ponto de bolha e o vapor em equilíbrio, no seu ponto de orvalho. Há

transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. A destilação é amplamente usada para separar as misturas líquidas em componentes mais ou menos puros. Em virtude de a destilação envolver a vaporização e a condensação da mistura, são necessárias grandes quantidades de energia (FOUST *et al.*, 1982).

Figura 6 – Aparelho de destilação fracionada em escala de laboratório.

FONTE: POMBEIRO (2003).



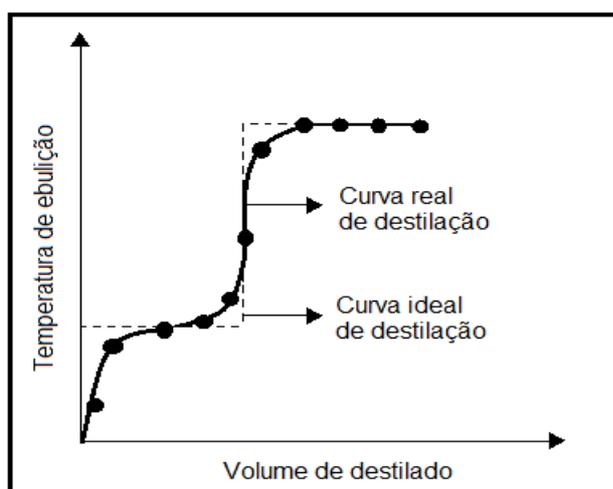
O vapor proveniente de uma mistura líquida será uma mistura dos mesmos componentes que o líquido. O vapor será, em geral, mais rico (relativamente) no componente que tenha a pressão de vapor mais elevada na temperatura da vaporização. O vapor de uma mistura líquida nunca será constituído por um componente puro, embora no caso limite a pressão de vapor de um componente possa ser tão baixa que ele é, praticamente, involátil (FOUST *et al.*, 1982).

As condensações e vaporizações são obtidas através de uma coluna de fracionamento. Nas vaporizações e condensações sucessivas o vapor ascendente vai aquecendo gradativamente a coluna e sendo enriquecido do

componente mais volátil. Se a coluna é eficaz, o vapor que penetra no condensador é constituído do componente mais volátil puro. A medida da eficácia de uma coluna de fracionamento é dada em termos de pratos teóricos e é feita analisando as curvas de destilação. Tais curvas são construídas colocando-se em um gráfico a temperatura de ebulição da mistura versus peso total, ou volume, do destilado obtido. Geralmente, as curvas obtidas são do tipo apresentada na Figura 7, sendo que a coluna é mais eficaz quando a separação que ela permite obter se aproxima da separação ideal (curva pontilhada) (BUENO e DEGRÈVE, 1980). O fracionamento ideal resulta de uma série de frações, cada uma destilando a uma temperatura definida (VOGUEL, 1971).

Figura 7 – Curvas de destilação.

FONTE: BUENO e DEGRÈVE (1980).



O grau de destilação é utilizado para determinar a volatilidade da essência. Controla-se a temperatura mínima a qual começa a destilar a essência e a temperatura máxima a qual se destila sua totalidade. Também pode indicar qual porcentagem destilada a determinados graus de temperaturas. Pode-se produzir um gráfico com a curva de temperatura de ebulição em função dos volumes condensados (expressos em % do destilado). Estas curvas são úteis para avaliar o processo industrial de extração da essência ou para desenhar um processo de fracionamento da mesma por meio de uma coluna de retificação. Se na curva de destilação se observam

“escaladas” ou “patamares” (significa que à uma temperatura determinada, sai uma quantidade significativa de essência), isto indicará que a essa temperatura sai uma fração com uma alta pureza de composição química (BANDONI; CZEPAK, 2008).

O tratamento teórico da destilação fracionada requer um conhecimento da relação entre os pontos de ebulição ou pressões de vapor, das misturas das substâncias e sua composição; se estas curvas forem conhecidas, será possível prever se a separação será difícil ou não, ou mesmo se será possível (VOGUEL, 1971).

A eficiência na separação de dois líquidos por destilação fracionada depende da diferença da pressão de vapor dos componentes, dos calores de vaporização dos componentes, do número de pratos teóricos da coluna de fracionamento e da velocidade com que a destilação se processa (BUENO e DEGRÈVE, 1980).

A eficácia na separação dos componentes de uma mistura por destilação fracionada depende da quantidade de pratos teóricos. Então, conclui-se que quanto maior o número de pratos mais eficiente é a separação.

O número de pratos teóricos não pode ser determinado a partir das dimensões da coluna; é determinado a partir da separação efetuada pela destilação de uma mistura líquida, cujas composições de vapor e de líquido são conhecidas. A eficiência de uma coluna depende tanto da altura quanto do enchimento ou da construção interna (VOGUEL, 1971).

Se os componentes da mistura possuem pontos de ebulição muito afastados é necessário ser utilizada uma coluna de fracionamento com poucos pratos teóricos. Por outro lado, se os pontos de ebulição são próximos à coluna, deverá contar com um número maior de pratos teóricos.

Se a diferença nos pontos de ebulição dos componentes, que estão sendo separados, for considerável, a separação será tão fácil que praticamente todo componente de ponto de ebulição mais baixo será removido, enquanto o ponto de ebulição permanece constante (VOGUEL, 1971).

Uma grande vantagem da destilação está no fato em que não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação, já que, muitos outros processos de separação requerem a adição de outro componente que deverá

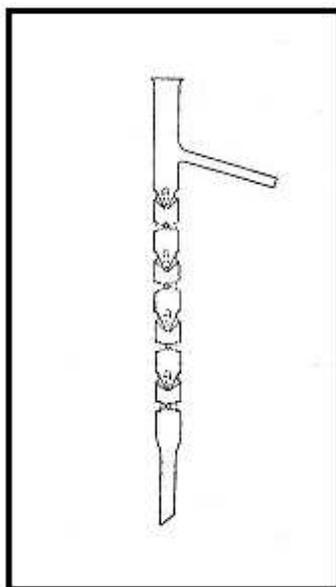
ser removido, numa etapa posterior do processo separativo. A temperatura e o volume dos materiais em ebulição dependem da pressão. As pressões elevadas podem ser usadas para diminuir os volumes ou aumentar as temperaturas a fim de facilitar a condensação; pode ser que se precisem de pressões baixas para abaixar o ponto de ebulição além do ponto de decomposição térmica (FOUST *et al.*, 1982).

A destilação fracionada, operação mais eficiente para separação de líquidos que a destilação simples, pode ser considerada uma série de destilações simples realizadas sucessivamente em um mesmo equipamento, contendo uma coluna de fracionamento. As colunas de fracionamento, em escala de laboratório, são tubos verticais, geralmente de vidro, onde se procura aumentar o contato entre a fase líquida (que desce o tubo) e a de vapor (que ascende pelo tubo). Para isso utiliza-se de vários recursos, como produzir reentrâncias nas paredes do tubo (colunas de Vigreux), recheiar com pedaços pequenos de vidro etc. (CHAGAS, 1999).

A coluna de Vigreux (Figura 8) também denominada de coluna de fracionamento é um tubo de vidro constituído internamente de pequenos bastões em forma de dentes, de modo que as pontas de um par de dentes quase se toquem: os dentes devem ter uma ligeira inclinação, quando o tubo for vertical. É essencial que os pares de dentes, formem uma espiral de vidro dentro do tubo; não sendo possível ao vapor atravessar todo o interior do tubo, sem encontrar pelo menos um dente. As colunas de fracionamento devem ser envolvidas por um isolamento térmico. Mesmo pequenas perdas de calor prejudicam consideravelmente o equilíbrio de uma coluna eficiente e é necessário um isolamento térmico quase perfeito para a separação de componentes com pontos de ebulição de alguns graus de diferença. Teoricamente, obtém-se a maior eficiência em condições adiabáticas. Para líquidos de ponto de ebulição acima de 100 °C, é essencial o isolamento térmico da coluna e do tubo lateral. O isolamento reduzirá o efeito das correntes de ar e melhorará o rendimento (VOGUEL, 1971). Em geral, utiliza-se como isolamento lã de vidro envolta da coluna de fracionamento.

Figura 8 – Coluna Vigreux.

FONTE: VOGUEL (1971).



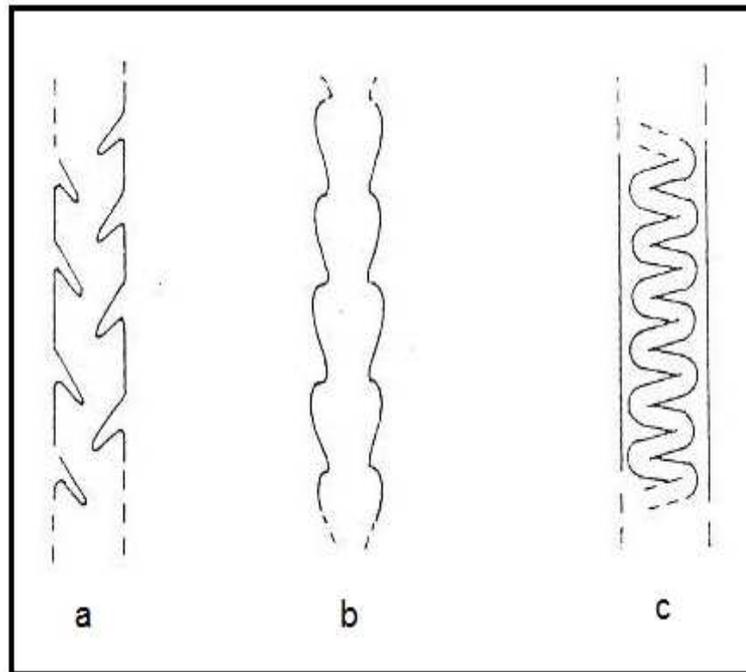
Segundo Pombeiro (2003) as colunas de destilação fracionada em escala de laboratório podem ser de dois tipos:

- Colunas vazias e
- Colunas de enchimento.

As colunas vazias (Figura 9) são constituídas por simples tubo de vidro, em espiral ou com prolongamentos para aumento da área superficial. Estas colunas, em geral, apresentam uma reduzida perda de pressão e um baixo volume de retenção, por este fato encontram aplicações freqüentes em destilações sob vácuo, em microdestilações e em destilações a alta temperatura. A eficiência é, porém, baixa (em especial para cargas elevadas) devido à reduzida área da interface líquido-vapor.

Figura 9 - Detalhe de colunas vazias: a - Vigreux, b - Em pêra e c - Jantzen.

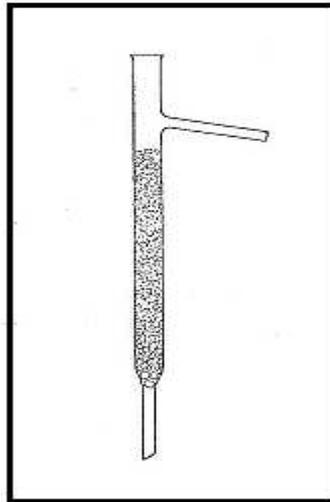
FONTE: POMBEIRO (2003).



As colunas de enchimento (Figura 10) consistem num tubo que contém um enchimento formado por objetos sólidos, empacotados ao acaso ou não, e com as formas mais variadas (desde pedras ou vidros de garrafas partidas até sofisticadas formas geométricas) em vidro, porcelana ou metal resistente às soluções usadas. Em geral, permitem um eficiente contacto das fases líquida e de vapor, mas ocasionam uma perda de pressão relativamente grande por este fato não são usualmente aplicáveis a destilações sob vácuo.

Figura 10 – Detalhe da coluna de enchimento.

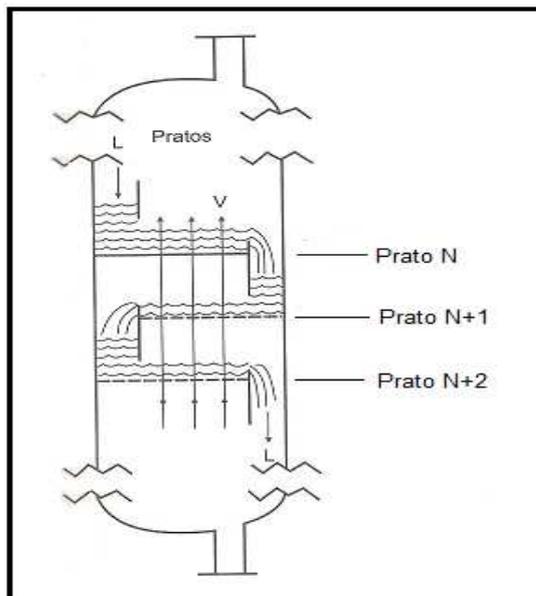
FONTE: VOGUEL (1971).



As colunas industriais (Figura 11) diferem fisicamente das de laboratório, porém, funcionalmente, são semelhantes, procurando também aumentar ao máximo o contato líquido-vapor (CHAGAS, 1999).

Figura 11 – Torre de pratos de uma coluna de destilação industrial, com destaque para os pratos da coluna, o vapor ascendente borbulha através do líquido que desce pelos tubos.

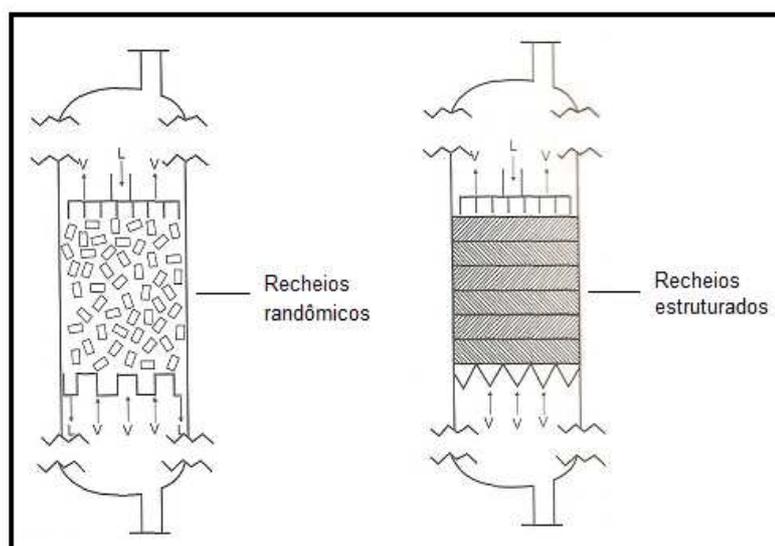
FONTE: CALDAS *et al.* (2007).



Desde o início do século XIX, os pratos com borbulhadores foram usados como dispositivos de contato. Recentemente, o aparecimento de métodos mais confiáveis para outros tipos de dispositivos, o encarecimento do material, da mão-de-obra, da energia e o aparecimento de especificações mais rígidas, fizeram com que os pratos, em grande número de casos, tenham sido substituídos por recheios randômicos e estruturados (Figura 12) devido a maior eficiência, maior capacidade e menor perda de carga (CALDAS *et al.*, 2007).

Figura 12 – Principais tipos de torres de recheio utilizadas na indústria.

FONTE: CALDAS *et al.* (2007).



De acordo com Caldas *et al.* (2007) podemos ainda encontrar os seguintes tipos de destilação:

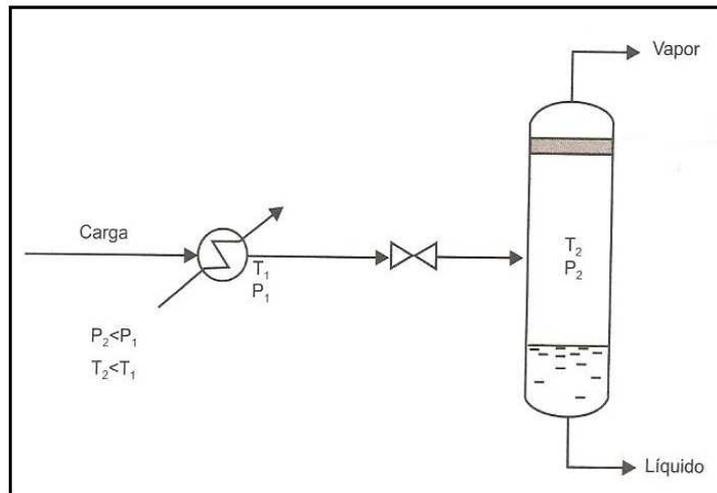
- **Destilação integral** é também conhecida como flash ou destilação em um só estágio (Figura 13). Este tipo de destilação promove o contato íntimo do vapor com o líquido, de tal forma a existir um equilíbrio termodinâmico entre as duas fases.

Ambas correntes de produto, líquido e vapor, são constantemente retirados do equipamento, onde nova carga é introduzida continuamente.

Esta destilação efetua somente uma pequena separação entre os componentes, sendo comumente usada como uma operação auxiliar.

Figura 13 – Separador flash.

FONTE: CALDAS *et al.* (2007).



- **Destilação diferencial ou em batelada** (Figura 14) é aquela em que, o vapor formado é retirado continuamente do equipamento, permanecendo o líquido residual.

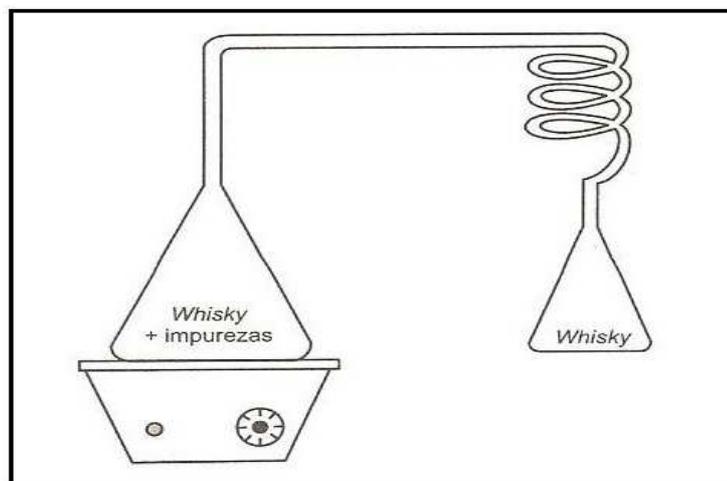
As composições do destilado e do resíduo variam com o tempo, não estando em equilíbrio termodinâmico.

Outros exemplos de destilação diferencial são:

- Teste de intemperismo do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP);
- Destilação por vapor de água.

Figura 14 – Destilação de bebidas alcoólicas em batelada.

FONTE: CALDAS *et al.* (2007).



- Destilação extrativa e azeotrópica

A destilação fracionada comum não pode ser empregada para separar azeótropos, e seu uso é antieconômico para a separação de componentes com pontos de ebulição muito próximos.

Nestas destilações, um componente externo é usado para modificar a volatilidade relativa dos componentes da carga, facilitando assim sua separação. Estas operações são classificadas como destilação extrativa e destilação azeotrópica.

Se o componente externo apenas altera a volatilidade relativa dos compostos, ele é chamado de solvente de recuperação e a operação de Destilação Extrativa. O solvente utilizado é pouco volátil, não contaminando o destilado.

Quando o componente externo forma um azeótropo com um ou mais componentes da carga, a operação é chamada de destilação azeotrópica. Geralmente, o azeótropo formado é mais volátil que os componentes.

3.8.2.1 Destilação fracionada a vácuo

A destilação fracionada a vácuo é utilizada para separar substâncias com ponto de ebulição muito elevado e que são difíceis de separar em pressões atmosféricas.

Se a pressão sobre a superfície de um líquido for reduzida e ligando-se o recipiente que contém o líquido a uma bomba, o ponto de ebulição é abaixado. Há vantagens do ponto de ebulição mais baixo, sob pressões reduzidas, na destilação de substâncias que se decompõem, por aquecimento, no ponto de ebulição sob pressão atmosférica. Muitas substâncias orgânicas não podem ser destiladas sob pressão atmosférica, devido ao fato de sofrerem decomposição parcial ou completa, antes que o ponto de ebulição seja atingido. Reduzindo a pressão externa para 1-30 mmHg, o ponto de ebulição é consideravelmente reduzido e a destilação pode ser conduzida sem perigo de decomposição (VOGUEL, 1971). A diminuição da temperatura leva também a uma economia de energia calorífica (POMBEIRO, 2003).

Grande parte dos óleos essenciais produzidos no Brasil são comercializados na forma bruta, tanto no mercado nacional quanto no internacional, porém algumas indústrias, transformam os óleos brutos em derivados de maior valor agregado, através de processos como a destilação fracionada (BANDONI; CZEPAK, 2008). A destilação é o processo de separação mais aplicado industrialmente para o fracionamento de óleos essenciais, utilizando-se como agente de separação a energia. Os constituintes de óleos essenciais são termosensíveis além de serem instáveis em contato com a luz e o ar. A destilação fracionada a vácuo é, portanto, o processo mais indicado, em que altos vácuos proporcionam baixos pontos de ebulição da mistura, evitando a degradação (ANDRADE *et al.*, 2011).

A seguir estão apresentados alguns estudos que utilizaram destilação fracionada a vácuo para separar componentes de óleos essenciais:

Andrade *et al.* (2011) estudaram o projeto de uma coluna de destilação em múltiplos estágios, utilizando o simulador Aspen Hysys, para avaliar o fracionamento do óleo essencial de *Piper aduncum* L. O óleo foi representado por um sistema multicomponente, baseado nos compostos percentualmente mais representativos de sua composição (α -calacoreno, aromadendreno, γ -cadineno, espatulenol e dilapiol) e constatou-se que a otimização do diagrama de fluxo do processo realizou-se em uma coluna de destilação a pressão absoluta de 10 KPa com 4 estágios, com alimentação no segundo estágio produzindo 16,864 Kg com teores máximos de dilapiol de 99 % em massa de fundo da coluna.

Torres (2010) realizou a destilação fracionada a vácuo para obter frações dos óleos essenciais de citronela, alecrim e aroeira, utilizando uma coluna de fracionamento recheada com vidro, de 50 cm de comprimento. Obteve 05, 04 e 03 frações dos respectivos óleos e concluiu que as frações com maior volume são as que correspondem à faixa de temperatura mais elevada. Consequentemente, obtém-se um maior rendimento para as frações mais pesadas. Observou, também, uma concentração de monoterpenos nas frações mais leves, bem como um aumento na concentração de sesquiterpenos e fenilpropanóides nas frações mais pesadas.

Beneti (2009) em seu estudo intitulado “Fracionamento de óleos essenciais em coluna de destilação a vácuo em modo batelada” avaliou o desempenho de uma coluna de fracionamento a vácuo; bem como estudou o perfil químico do destilado ao longo da operação para o óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) e fase oleosa de laranja, variando-se a taxa de refluxo e a pressão do sistema. Constatou que as diferenças entre a composição dos dois óleos e as conseqüentes diferenças nas suas propriedades físicas (densidade e viscosidade) demandaram mudança na configuração da coluna para cada óleo. No caso do óleo de laranja, a coluna foi operada com recheio composto por anéis de Rasching; enquanto que para o óleo de citronela operou-se sem recheio. Concluiu que a coluna de fracionamento a vácuo possibilitou um fracionamento significativo do óleo essencial de citronela, obtendo-se uma fração rica em citronelal e outra rica em uma mistura de citronelol e geraniol. Para o fracionamento da fase oleosa da laranja concentrada em valenceno, as condições com menor pressão de operação (1 mbar) permitiram uma melhor remoção de monoterpenos; enquanto que a maior concentração de valenceno (20;45 % em massa) foi obtida na condição de 10 mbar e refluxo de 1:1.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes de extração do óleo essencial de *Piper aduncum* L., as análises das propriedades físicas, e posterior fracionamento do óleo, bem como a determinação do componente majoritário presente na amostra foram realizados no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais, LEPRON, da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), localizada na Universidade Federal do Pará (UFPA).

As folhas e galhos finos da planta de pimenta-de-macaco, utilizados nestas análises, foram coletados, manualmente, em uma plantação de cultivo experimental, localizada no município de Santo Antônio do Tauá, no estado do Pará, Brasil.

Os equipamentos, materiais e metodologias utilizados para o desenvolvimento das análises deste trabalho encontram-se a seguir:

4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Os equipamentos e os materiais utilizados nos ensaios de extração, para obtenção do óleo de pimenta-de-macaco, os testes de caracterização das propriedades físicas, o processo de destilação fracionada e para a determinação do componente principal presente na amostra estão listados a seguir:

- **Medidor de umidade por infravermelho:** Marca: GEHAKA; Modelo: IV2500; 220 V.
- **Moinho de martelo:** Marca: Maqtron; Modelo: B-611; 220 V.
- **Balança semi-analítica:** Marca: FILIZOLA; Modelo: BP 15; 110 V.
- **Centrífuga:** Marca: FANEM; Modelo: 206; 110 V.
- **Balança analítica:** Marca: CELTAC; Modelo: FA2104N; 110 V.
- **Banho criostático de circulação:** Marca: Haake C; Modelo: Fisons; 10 e 15 °C; 220 V.
- **Manta aquecedora:** Marca: FISATOM; Modelo: 12M; 110 V.

- **Bomba de vácuo com estágio duplo, tipo rotativa, com palhetas:** Marca: Quimis; Modelo: Q355D2; 220 V.
- **Cromatógrafo a gás (CG):** Marca: Thermo Focus; 110 V.
- **Materiais diversos:** béqueres, balões de fundo redondo, bastão de vidro, erlenmeyer, esferas de vidro, pipetas Pasteur, pisseta, provetas, picnômetro, termômetro de bulbo de mercúrio (0 - 200 °C), coluna de fracionamento (coluna Vigreux), condensadores e frasco de reagentes.

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As amostras foram analisadas na seguinte seqüência:

As folhas e galhos finos foram colhidos durante o primeiro semestre de 2011. Foram acondicionados e transportados em sacos de ráfia (capacidade para 60 Kg) e seguiram para o Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da FEQ/UFPA. No laboratório, primeiramente, as partes aéreas (folhas e galhos finos) da planta foram secos à temperatura ambiente de 26 °C durante 5 a 7 dias sob circulação de ar natural (Fotografia 4), resultando num teor de umidade médio de 9,96 % em base úmida. Após, foram triturados em moinhos de martelo para diminuir a granulometria do material vegetal seco e aumentar a superfície de contato, para melhor eficiência da obtenção do óleo, pelo processo de destilação por arraste de vapor. Após isso, as folhas e galhos secos triturados foram acondicionados adequadamente em sacos de papel. Após esse procedimento, as folhas e galhos finos, já secos e triturados, foram submetidos ao processo de extração (arraste a vapor) do óleo. Em seguida, o óleo foi armazenado adequadamente em frasco âmbar, em freezer comercial (T = 5 °C). E assim, realizaram-se os ensaios de caracterização das propriedades físicas (massa específica e índice de refração). Depois desse procedimento, realizou-se o processo de destilação fracionada e, ao final, foi realizada a análise de determinação da proporção do componente principal por cromatografia gasosa (CG).

Fotografia 4 – Secagem natural das partes aéreas da planta de *Piper aduncum* L.

Foto: Gisele Luciana D. Martins.



4.3 MÉTODOS

As metodologias utilizadas para a extração do óleo essencial de *Piper aduncum* L., as análises das propriedades físicas, destilação fracionada e para a determinação da proporção do componente majoritário da amostra, estão descritas a seguir:

4.3.1 Processo de extração do óleo essencial de pimenta-de-macaco

Os ensaios de extração do óleo de *Piper aduncum* L. foram realizados de acordo com as especificações (Tabela 4) do equipamento de destilação a arraste a vapor de água (Esquema 2), projetado e construído por Faria Júnior (2008).

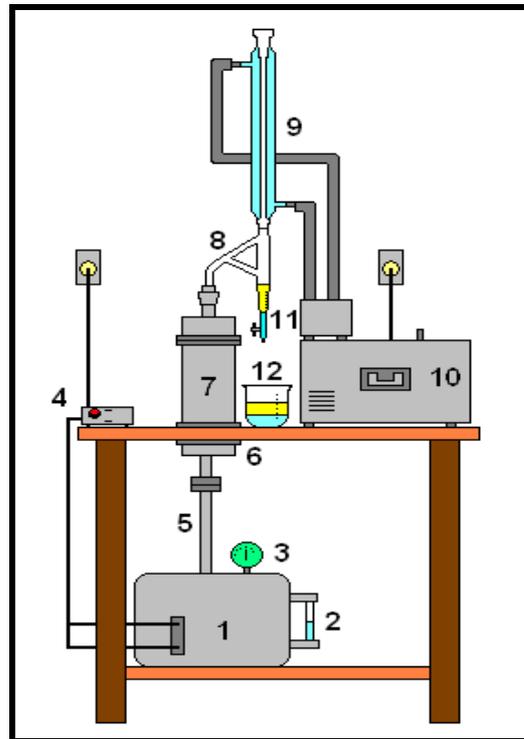
Tabela 4: Especificações do extrator por arraste a vapor.

Componente	Material	Capacidade	Função
Gerador de Vapor	Alumínio	Volume útil: 12 L Produção de vapor: 0,5 kg/h	Fornecimento de vapor saturado por meio de aquecimento de água com resistências elétricas
Regulador de corrente alternada (Variac)	Metal e plásticos	0 – 2000 W	Controle da potência das resistências elétricas
Câmara <i>plenum</i>	Aço Inoxidável AISI 316	Volume útil: 1 L	Homogeneização do vapor de calefação
Placa perfurada	Aço inoxidável	Espessura: 2 mm de diâmetro dos furos (arranjo triangular): 1 mm	Suportar o leito e evitar caminhos preferenciais do vapor
Corpo do Extrator	Aço Inoxidável AISI 316	Volume útil do leito: 4 L	Proporcionar a percolação do vapor através do material
Aparelho Clevenger	Vidro Borossilicato	Escala para até 7 mL	Coleta e quantificação do volume de óleo e água condensados
Condensador tipo Liebig	Vidro Borossilicato	1 m	Condensar vapores de óleo e água
Banho criostático de circulação	Aço inoxidável	6 L	Fornecer água de refrigeração ao condensador

FONTE: FARIA JÚNIOR (2008).

Esquema 2 – Desenho esquemático do aparelho de destilação por arraste a vapor de água.

FONTE: FARIA JÚNIOR (2008).



Legenda

1 – Gerador de vapor	7 – Corpo do extrator
2 – Nível de água	8 – Clevenger
3 – Manômetro	9 – Condensador
4 – Regulador de corrente alternada	10 – Banho criostático de circulação
5 – Saída de vapor de aquecimento	11 – Indicador de volume
6 – Câmara <i>plenun</i>	12 – Coletor de condensado

O procedimento experimental utilizado para cada ensaio de extração consistiu em se colocar 300 g (correspondente a metade da capacidade do corpo do extrator), trituradas e secas, de *Piper aduncum* L., dentro do corpo do extrator (7) (Fotografia 5) do aparelho de destilação por arraste de vapor de água (Fotografia 6), com capacidade para 4 L. Em seguida, alimentou-se o gerador de vapor (1) com água tratada (capacidade para 12 L de água) e conectou-se ao corpo do extrator. Este corpo extrator, o qual continha o material botânico, foi acoplado ao aparelho Clevenger (8) e este ao

condensador (9), já acoplado em um sistema único que continha o banho criostático (10) (a água de recirculação do banho criostático utilizada para a extração do óleo ocorre a uma temperatura de refrigeração de 15 °C) e ao final, ligou-se o regulador de corrente alternada (4).

Fotografia 5 – Detalhe do corpo do extrator.

Foto: Gisele Luciana D. Martins.



Fotografia 6 - Aparelho de destilação por arraste de vapor de água.

Foto: Gisele Luciana D. Martins.



O tempo de extração foi de 3 horas para cada ensaio.

O ensaio foi realizado em triplicata e para o cálculo do rendimento do óleo essencial (massa/massa), em base úmida, utilizou-se a seguinte Equação 1:

$$Rd = \frac{m_o}{m} 100 \quad (1)$$

Sendo: Rd - rendimento do óleo essencial (%); m_o – massa de óleo obtida experimentalmente (g), onde $m_o = \rho_o V_o$; ρ_o - massa específica do óleo essencial de pimenta-de-macaco obtida por picnometria ($\rho_o = 1,08 \text{ g/cm}^3$); V_o - volume de óleo obtido experimentalmente (cm^3); m - massa inicial da amostra sólida (g).

O óleo essencial obtido (Fotografia 7) é colocado em um tubo de ensaio e adiciona-se sulfato de sódio anidro (para auxiliar a retirada da água presente na emulsão água-óleo). Em seguida, o óleo é centrifugado (processo para separar a água do óleo).

Fotografia 7 – Detalhe do óleo de pimenta-de-macaco obtido após o processo de extração.

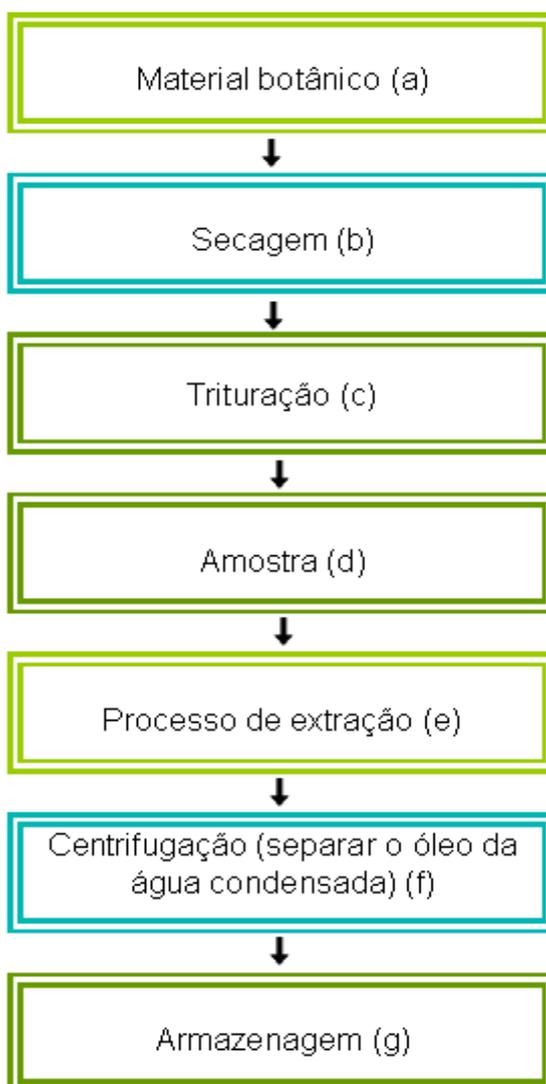
Foto: Gisele Luciana D. Martins.



O óleo é, então, armazenado em frasco âmbar e colocado em freezer comercial sob refrigeração a 5 °C.

O Fluxograma 1 apresenta o processo de obtenção do óleo essencial de pimenta-de-macaco com as seguintes condições: (a) Folhas e galhos finos de *Piper aduncum* L.; (b) $T_{\text{ambiente}} = 26 \text{ °C}$ durante 5-7 dias; (c) Moinho de martelo; (d) 300 g do material vegetal; (e) Destilação por arraste a vapor, com as seguintes condições: gerador de vapor mantido em 8,5 cm (6 L de água) e temperatura da água de refrigeração = 15 °C; (f) Óleo seco com Na_2SO_4 anidro, (g) Freezer comercial a uma $T_{\text{refrigeração}} = 5 \text{ °C}$.

Fluxograma 1 – Sequência do processo de obtenção do óleo essencial de pimenta-de-macaco por arraste a vapor.



Durante os ensaios experimentais de obtenção do óleo, foram mantidas constantes as seguintes condições, com os seus respectivos valores: massa de material botânico de *Piper aduncum* L. (300 g) e tempo de extração de 3 horas.

4.3.2 Caracterização das propriedades físicas do óleo essencial de pimenta-de-macaco

As análises para a caracterização das propriedades físicas do óleo de pimenta-de-macaco a temperatura ambiente de 26 °C estão de acordo com as especificações apresentadas a seguir:

- Índice de Refração (η):

Para a análise do índice de refração da amostra do óleo essencial de pimenta-de-macaco, utilizou-se o refratômetro do tipo Abbe (Marca: Analytikjena). Antes da determinação do η , o aparelho foi calibrado com água destilada. E para a determinação da medida colocou-se uma gota da amostra diretamente no refratômetro e fez-se a leitura.

- Massa Específica (ρ):

Para a determinação da massa específica do óleo de *Piper aduncum* L. utilizou-se um picnômetro de 10,0 mL (Marca: Pirex). Primeiramente, o picnômetro foi lavado e seco a temperatura ambiente. Posteriormente, foi pesado em balança analítica (Marca: CELTAC; Modelo: FA2104N). Em seguida, colocou-se a amostra de óleo até completar a capacidade do picnômetro e na parte superior foi colocado um capilar próprio da vidraria. Retirou-se o excesso de óleo extravasado pelo capilar, com o auxílio de papel absorvente, e novamente fez-se a pesagem do picnômetro com a amostra. Para o cálculo da massa específica do óleo essencial de pimenta-de-macaco, utilizou-se a Equação 2:

$$\rho = \frac{m_{pc} - m_{pv}}{V_{pc}} \quad (2)$$

Sendo: ρ - massa específica (g/cm³); m_{pc} - massa do picnômetro cheio de óleo (g); m_{pv} - massa do picnômetro vazio (g); V_{pc} - volume do picnômetro corrigido (cm³).

A Tabela 5 sumariza as metodologias utilizadas para a caracterização das propriedades físicas do óleo essencial de *Piper aduncum* L.

Tabela 5: Metodologias utilizadas para a análise das propriedades físicas do óleo essencial de pimenta-de-macaco.

Análises físicas	Material	Referência	Instrumentação
Índice de refração	Óleo	INSTITUTO Adolfo Lutz (1985)	Refratômetro de Abbe
Massa específica	Óleo	MOTT (1994)	Picnômetro

Os ensaios para a caracterização de cada propriedade física foi realizado em triplicata.

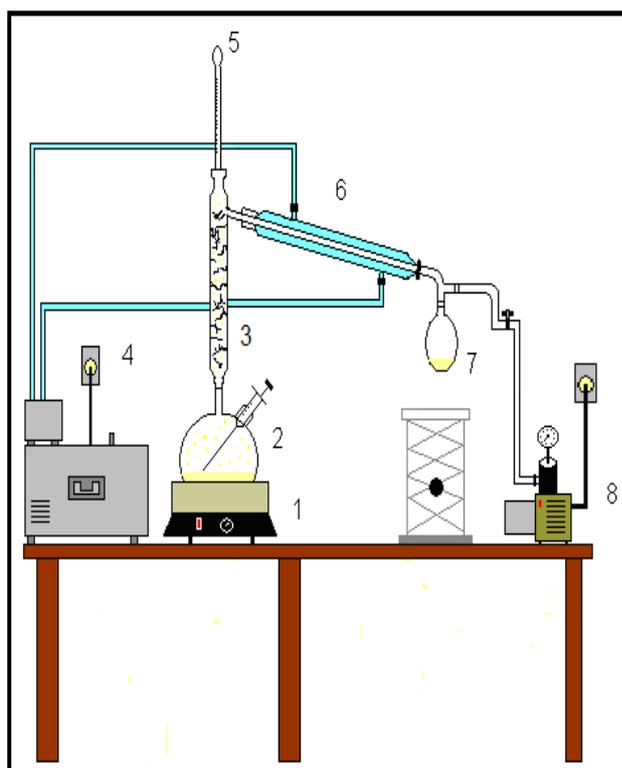
4.3.3 Processo de destilação fracionada a vácuo em coluna Vigreux

Os ensaios de concentração do dilapiol, através do processo de destilação fracionada, foram realizados em uma unidade experimental em escala de laboratório, como mostra o desenho ilustrado no Esquema 3. O aparato experimental é composto de manta de aquecimento com regulador de voltagem, balão de fundo redondo (capacidade para 100 mL) com duas saídas, sendo que em uma das saídas é conectada uma seringa de vidro que tem a função de retirar as amostras da base e na outra é conectada a coluna Vigreux

(coluna de fracionamento) de 30 cm, termômetro de bulbo de mercúrio (0-200 °C), condensador, banho criostático, adaptador (composto de uma válvula que liga o adaptador à bomba, que tem a função de isolar o sistema de vácuo e também é utilizada para o alívio da pressão), frasco coletor e bomba.

O Esquema 3 a seguir representa detalhadamente o desenho esquemático do aparelho de destilação fracionada a vácuo utilizado neste trabalho.

Esquema 3 - Desenho esquemático do aparelho de destilação fracionada a vácuo.



Legenda

1 – Manta aquecedora	5 – Termômetro
2 – Balão de destilação	6 – Condensador
3 – Coluna de fracionamento	7 – Frasco coletor
4 – Banho criostático	8 – Bomba de vácuo

O procedimento experimental utilizado para cada ensaio de destilação fracionada do óleo essencial de pimenta-de-macaco consistiu em se colocar 25

mL do óleo (volume considerado ideal para evitar a inundação da coluna com o líquido, evitando assim a diminuição da área de contato entre o vapor e o líquido, aumentando a eficiência na separação) a ser destilado diretamente no balão de destilação (2) (capacidade para 100 mL). Em seguida, foram colocadas esferas de vidro dentro do balão (para evitar projeções do líquido para o interior da coluna de fracionamento) e adaptou-se o balão à coluna de fracionamento (3) (foi colocado na coluna um isolamento térmico de lã de vidro, para evitar trocas de calor com o meio ambiente e para facilitar o processo de separação). Acima da coluna Vigreux foi colocado um termômetro (5) e pelo tubo lateral da coluna foi adaptado o condensador (6), e a este foi acoplado um adaptador que se encaixava a um frasco coletor (7) e à bomba (8) utilizada para manter o vácuo no sistema de 40 mmHg (o monitoramento da pressão constante era feito através do manômetro acoplado à bomba), sendo que o condensador do aparelho de destilação fracionada estava acoplado em um banho criostático (4) (a água de recirculação do banho ocorre a uma temperatura de refrigeração de 10 °C). Depois de montado todo o sistema de destilação (manta, balão, coluna, termômetro, condensador, adaptador, frasco coletor e bomba) (Fotografia 9), iniciou-se o aquecimento, lentamente através da manta de aquecimento (1). À medida que o óleo era aquecido, entrava em ebulição. Desta forma, parte do vapor subia à coluna e parte se condensava (destilado). O vapor que subia através da coluna e se condensava é constituído pelos componentes mais voláteis e o líquido que desce pela coluna é mais rico no componente menos volátil. Durante todo o processo, foram retiradas 6 amostras do fundo do balão de destilação. Posteriormente, foram colocados em frascos fechados 2 µL da amostra para 1 mL de hexano (para evitar possíveis perdas dos componentes voláteis) e então foram colocados sob refrigeração a uma temperatura de 5 °C, em freezer comercial, até a leitura no cromatógrafo a gás para determinar a concentração de dilapiol nas amostras.

A Fotografia 8 mostra o detalhe da vista frontal da coluna Vigreux (coluna de fracionamento) de 30 cm com 8 pratos teóricos.

A coluna Vigreux é a mais indicada para destilações sob vácuo, por apresentar reduzida perda de pressão (POMBEIRO, 2003).

Fotografia 8 - Detalhe da vista frontal da coluna Vigreux.

Foto: Gisele Luciana D. Martins.



Fotografia 9 - Aparelho de destilação fracionada a vácuo, em escala de laboratório utilizado neste trabalho.

Foto: Gisele Luciana D. Martins.

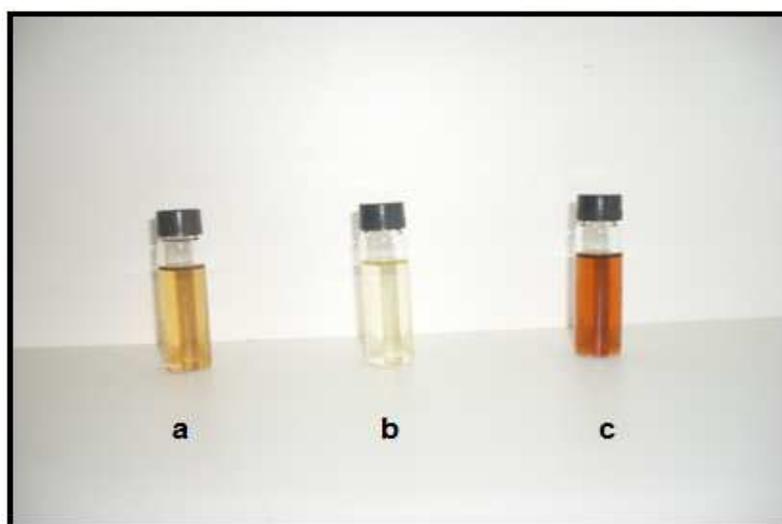


Nos ensaios de destilação fracionada foram realizadas três corridas nas mesmas condições.

A Fotografia 10 mostra a diferença visual antes do processo de destilação fracionada da amostra de óleo a ser destilada (a), e depois do fracionamento: amostra do destilado (b) e da amostra de dilapiol concentrado obtida do fundo do balão de destilação (c). As amostras para os testes cromatográficos foram retiradas do fundo do balão de destilação de acordo com o tempo de fracionamento.

Fotografia 10 – Aspecto visual da amostra de óleo (a), do destilado (b) e de dilapiol concentrado (c).

Foto: Gisele Luciana D. Martins.



A amostra de dilapiol concentrado, obtida do fundo do balão de destilação (c) pode ser submetida ao processo de clarificação, visando uma melhora da aparência deste óleo. Para isto, pode ser utilizada uma coluna de sílica.

O processo de destilação fracionada do óleo essencial de pimenta-de-macaco não ocorre à pressão atmosférica. Andrade *et al.* (2011) observaram algumas condições operacionais do fracionamento do óleo essencial de *Piper aduncum* L., pela simulação computacional, realizada através do programa Aspen Hysys e constataram que o processo separa o dilapiol dos constituintes voláteis a partir de uma pressão de 75 mmHg (vácuo). Ensaios realizados a pressão atmosférica demonstraram não ser possível a separação dos componentes em frações, pois os constituintes majoritários encontrados no óleo desta planta possuem elevados pontos de ebulição (Tabela 6) e para

fracionar os diversos componentes presentes neste óleo, é necessária uma pressão reduzida (sob vácuo).

Tabela 6: Temperatura de ebulição dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de pimenta-de-macaco.

Substâncias	T_b (K)
α-calacoreno	512,75
Espatuleno	539,15
Aromadendreno	491,65
γ-cadineno	522,85
Dilapiol	545,35

FONTE: ANDRADE *et al.* (2011).

4.3.4 Análise da composição do componente principal do óleo essencial de pimenta-de-macaco

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação baseada principalmente nos fenômenos de partição entre uma fase móvel gasosa (hélio, hidrogênio, nitrogênio) e uma estacionária, constituída por um líquido muito viscoso retido no interior de uma coluna cromatográfica. A distinta afinidade por esta fase estacionária por parte de cada um dos componentes que constituem a mistura de uma análise, determina a separação dos mesmos. Geralmente a quantificação dos componentes de um óleo essencial se efetua pelo cálculo das áreas dos picos do cromatograma obtido por um detector FID. A cromatografia gasosa não só é útil para estudar a composição de um óleo essencial, mas também é uma ferramenta indispensável no controle de qualidade (BANDONI; CZEPAK, 2008).

A referida análise foi realizada no Laboratório de Instrumentação Científica (LABIC) da FEQ/UFPA, por meio de um cromatógrafo de fase gás-líquido, com ionização de chama, cujas condições operacionais utilizadas para determinar a composição do componente principal do óleo essencial de pimenta-de-macaco encontram-se especificadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições operacionais da análise cromatográfica.

Parâmetros	Condições
Equipamento	CG - Thermo Focus
Coluna	Sílica fundida (30 m x 0,25 mm d.i.) com fase estacionária DB 5 MS (0,25 µm de espessura do filme)
Energia do detector	70 eV
Volume de injeção	1,0 µL da solução 2:1000 de n-hexano
Tipo de injeção	Sem divisão de fluxo
Gás de arraste	Nitrogênio
Programação de temperatura	60-240 °C, com gradiente de 3 °C/min
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	250 °C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

A extração do óleo essencial de pimenta-de-macaco, por arraste a vapor, promoveu um rendimento médio em óleo igual a $2,51 \% \pm 0,03 \%$.

Observa-se que as amostras de óleo essencial obtidas apresentaram um rendimento em óleo essencial, compatível com o apresentado na literatura de Andrade, Guimarães e Maia (2009) que estudaram a “Variabilidade química em óleos essenciais de espécies de *Piper* da Amazônia” e constaram que nas espécies de *Piper aduncum* L. submetidas à hidrodestilação em sistema de vidro do tipo Clevenger o rendimento em óleo essencial ficou na faixa de 1,1 a 4,0 %.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO ESSENCIAL DE PIMENTA-DE-MACACO

Na Tabela 8 estão os dados obtidos da análise de caracterização das propriedades físicas do óleo de pimenta-de-macaco, oriundo das suas partes aéreas, colhida no município de Santo Antônio do Tauá - PA.

Tabela 8: Resultado da caracterização das propriedades físicas do óleo de pimenta-de-macaco a temperatura ambiente de 26 °C.

Análises físicas	Valor médio \pm erro padrão da média	Coefficiente de variação (%)
Índice de refração (adim)	$1,516 \pm 0,0004$	0,05
Massa específica (g/cm^3)	$1,08 \pm 0,02$	0,24

De acordo com a Tabela 8, os valores médios dos ensaios realizados apresentaram valores baixos para o erro padrão da média e para o coeficiente de variação, e segundo Gomes (1987) o coeficiente de variação abaixo do limite de 10 %, caracteriza bons resultados dos ensaios experimentais, em se tratando de produtos naturais de origem vegetal.

O valor do índice de refração médio do óleo essencial de pimenta-de-macaco igual a 1,516 foi compatível com o valor de 1,538 encontrado por Budavari (1989) para o óleo essencial da espécie de *Piper hispidinervum* C. DC., rico em safrol.

Com relação a massa específica, cujo valor médio obtido foi de 1,08 g/cm³, está de acordo com o citado por Pohlit *et al.* (2008) que é de 1,08 g/cm³. Está também de acordo com o encontrado por Andrade (2009) que obteve resultado próximo quando avaliou o óleo essencial de pimenta-de-macaco, cujo valor encontrado foi igual a 1,09 g/cm³. Apresentou valor compatível com o apresentado por Budavari (1989) quando analisou a massa específica do óleo essencial da espécie de *Piper hispidinervum* C. DC. apresentando valor igual a 1,10 g/cm³.

5.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

O resultado da análise cromatográfica da amostra do óleo de pimenta-de-macaco antes de ser destilada sob vácuo apresentou um teor de dilapiol de 53 % (Apêndice B1).

A Tabela 9 mostra o resultado obtido dos experimentos do processo de destilação fracionada, contendo os dados da concentração (proporção) de dilapiol da amostra em % (Cd) e o tempo em min (t) de ocorrência do fracionamento do óleo essencial de pimenta-de-macaco, onde os sub-índices representam as três corridas experimentais. A temperatura média do experimento foi de 122 °C ± 9,14 °C. O Apêndice B2 apresenta os cromatogramas das análises do processo de destilação fracionada para as três corridas em estudo na base do balão de destilação e no Apêndice B3 apresenta a 1ª mostra retirada do topo da coluna de fracionamento nas três corridas experimentais.

Tabela 9: Resultado dos experimentos do processo de destilação fracionada.

Cd₁ (%)	t₁ (min)	Cd₂ (%)	t₂ (min)	Cd₃ (%)	t₃ (min)	Cd_{média} (%)	t_{médio} (min)
54,39	14	73,97	16	54,17	13	60,85	14
64,25	16	82,91	18	86,12	15	77,76	16
79,40	18	85,40	20	91,48	17	85,43	18
81,78	20	89,86	22	94,02	19	88,55	20
86,76	22	92,47	24	93,99	21	91,07	22
89,81	24	95,26	26	93,97	23	93,01	24

Pela análise dos dados experimentais da Tabela 9, verifica-se que a concentração de dilapiol no fundo do balão aumenta com o decorrer do tempo de fracionamento, estando em concordância com a operação de destilação fracionada, que tem a função de promover a separação dos componentes de interesse, possibilitando a obtenção de compostos menos voláteis com alta pureza, na base ou fundo do sistema de fracionamento. Isto ocorre, pois neste processo os componentes com pressão de vapor elevada e ponto de ebulição baixo tendem a ascender para o topo da coluna e posteriormente condensar-se. Por outro lado, os componentes com pressão de vapor mais baixa e ponto de ebulição elevado tendem a descer a coluna e a concentrar-se no fundo do balão de destilação.

Os Gráficos 1, 2 e 3 apresentam as curvas características da variação da concentração de dilapiol com o tempo de fracionamento do óleo essencial. Observa-se então o comportamento descrito acima, onde os primeiros compostos que sobem à coluna de fracionamento são condensados e separados. Já o composto de interesse, com baixa pressão de vapor, concentra-se gradativamente no fundo do balão. Esses gráficos evidenciam que a porcentagem de dilapiol no fundo do balão ficou acima de 90 %, sendo que no Gráfico 2 obteve-se o melhor resultado, com a concentração de dilapiol igual a 95 %.

Gráfico 1 – Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de *Piper aduncum* L. em função do tempo de fracionamento, da 1ª Corrida.

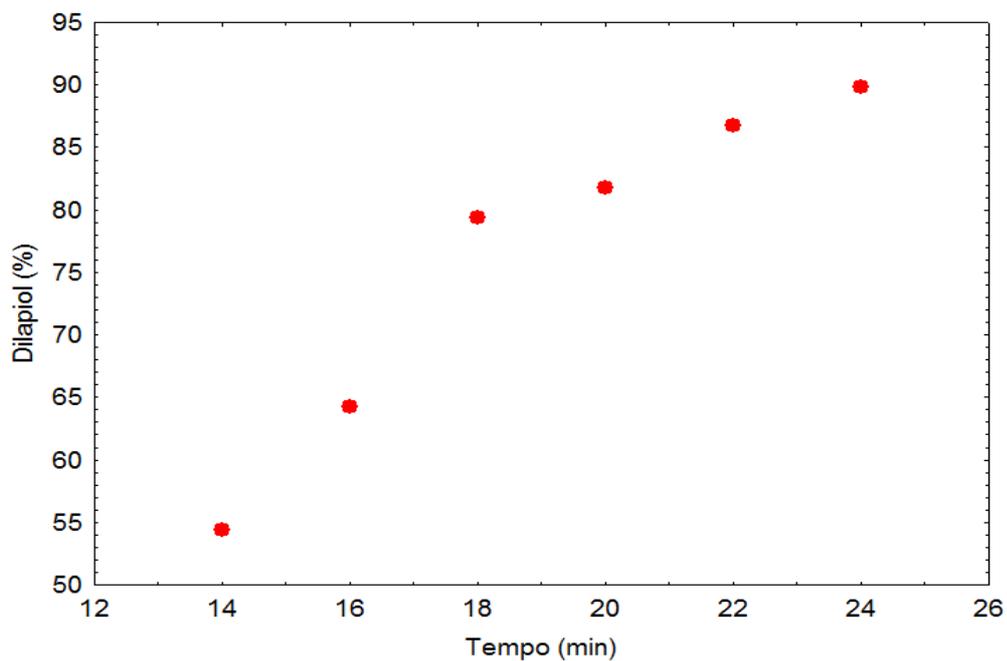


Gráfico 2 – Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de *Piper aduncum* L. em função do tempo de fracionamento, da 2ª Corrida.

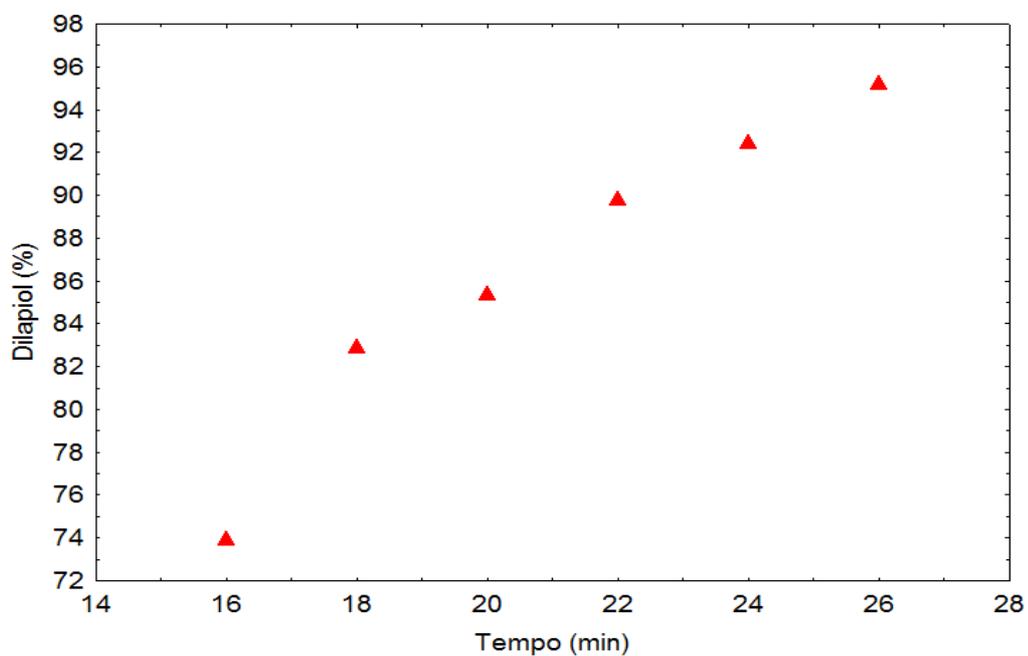
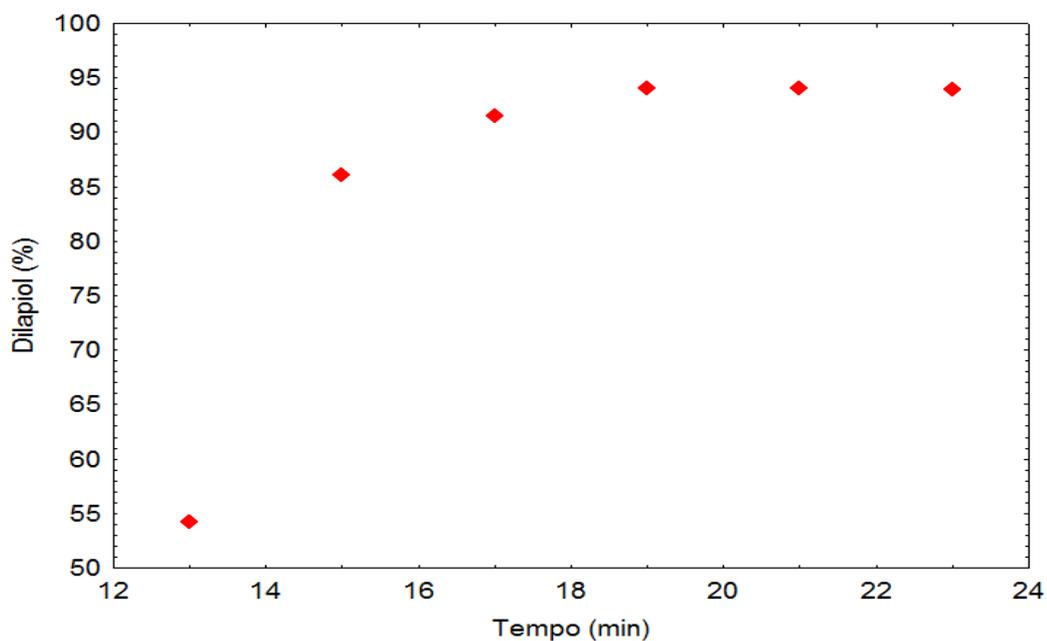
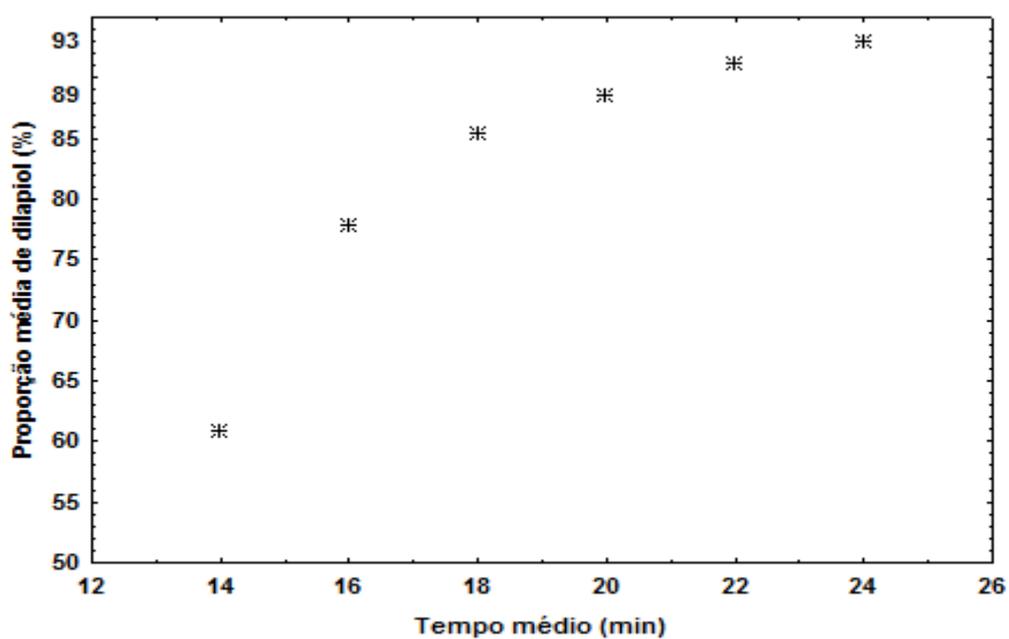


Gráfico 3 – Cinética da concentração de dilapiol presente no óleo de *Piper aduncum* L. em função do tempo de fracionamento, da 3ª Corrida.



O Gráfico 4 representa a proporção média de dilapiol versus o tempo médio.

Gráfico 4 – Cinética da concentração média de dilapiol presente no óleo de *Piper aduncum* L. em função do tempo médio de fracionamento.



5.3.1 Predição da concentração de dilapiol por meio de modelo matemático

Com base em uma análise de regressão, propôs-se um modelo polinomial de 4º grau, representado pela Equação 3, para a concentração de dilapiol em função do tempo:

$$Cd = a + bt + ct^2 + dt^3 + ht^4 \quad (3)$$

Os coeficientes de regressão do modelo proposto (a, b, c, d, h) foram estimados através do software computacional Statistica® 7.0, da StatSoft USA.

Os coeficientes de correlação do modelo proposto estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Coeficientes de correlação do modelo matemático proposto.

Coeficientes	Valor estimado
a	-1268,08
b	247,5032
c	-17,0703
d	0,525966
h	-0,006081

$R^2 = 0,9999$

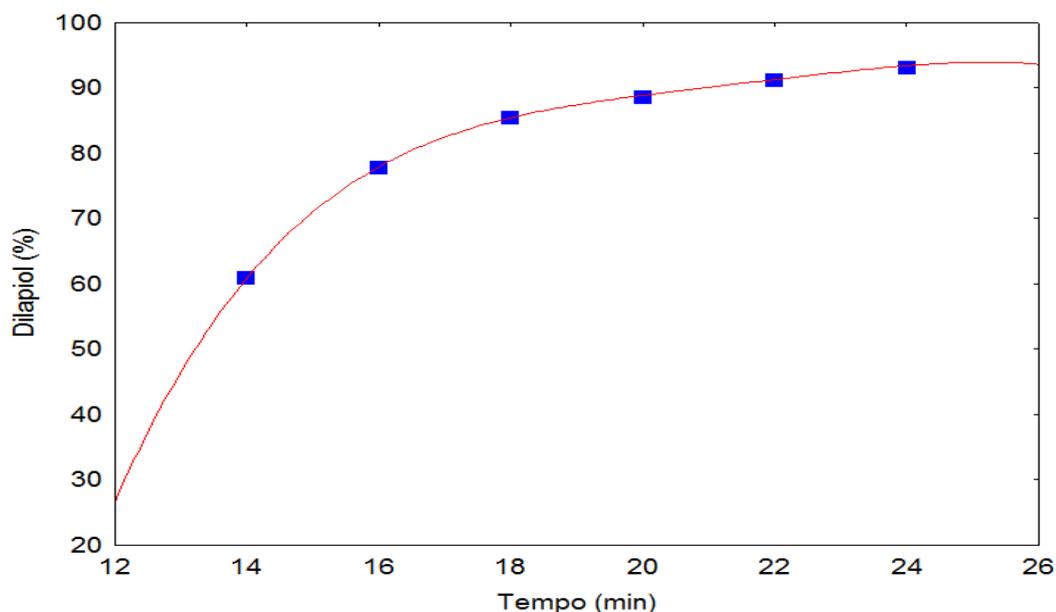
Substituindo-se os valores dos coeficientes de regressão na Equação (3) representativa do modelo proposto, tem-se:

$$Cd = -1268,1 + 247,503t - 17,07t^2 + 0,525966t^3 - 0,00608t^4 \quad (4)$$

O Gráfico 5 representa o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto. Com relação à qualidade e adequação do modelo matemático em representar as variabilidades experimentais, observa-se que a curva representativa do modelo passa pela maioria dos pontos experimentais.

O Apêndice A apresenta outros modelos matemáticos para a concentração de dilapiol presente no óleo essencial de pimenta-de-macaco em função do tempo.

Gráfico 5 - Ajuste dos pontos experimentais ao modelo matemático proposto para a concentração de dilapiol presente no óleo essencial de pimenta-de-macaco em função do tempo.



A excelência do modelo matemático também pode ser avaliada com base no coeficiente de determinação ou de variância explicada, R^2 , igual a 99,99 %, e na análise dos resíduos, quantificada a amplitude dos valores residuais e sua distribuição (resíduos *versus* valores preditos).

O modelo polinomial obtido de quarta ordem para ajuste dos dados descreve muito bem os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o coeficiente de determinação R^2 , que representa a proporção de variabilidade em torno da média, descrita ou explicada pela equação de regressão (Equação 4), indica que 99,99 % das variabilidades experimentais podem ser reproduzidas ou explicadas pelo modelo polinomial proposto.

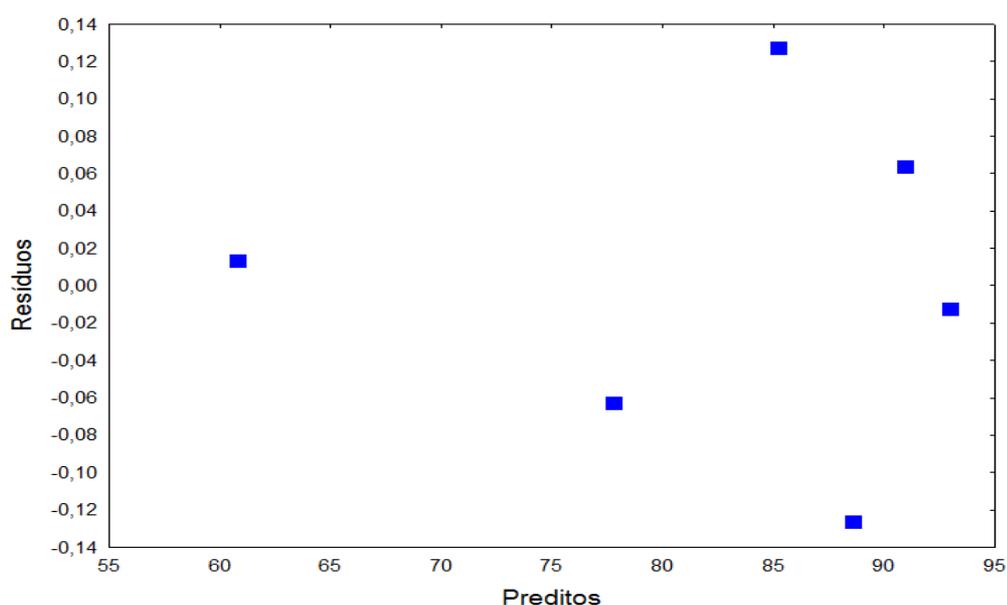
A Tabela 11 a seguir mostra a magnitude dos resíduos e o Gráfico 6 da distribuição de resíduos evidencia a comparação entre os valores residuais e os calculados por meio do modelo proposto para a resposta Cd. Observa-se

que o modelo proposto gera resíduos com valores baixos, na faixa de -0,13 a 0,13. Verifica-se também que a distribuição desses resíduos é aleatória em torno do zero, sugerindo resíduos independentes indicando a ausência de um comportamento tendencioso e igualdade de variâncias. Isso mostra que o modelo pode ser utilizado para representar as variabilidades do processo em análise, não evidenciando nenhuma inconsistência entre os resíduos e os valores calculados para a concentração de dilapiol do óleo essencial de pimenta-de-macaco, obtido através do processo de destilação fracionada.

Tabela 11: Resíduos entre valores médios observados e preditos para a concentração de dilapiol (%).

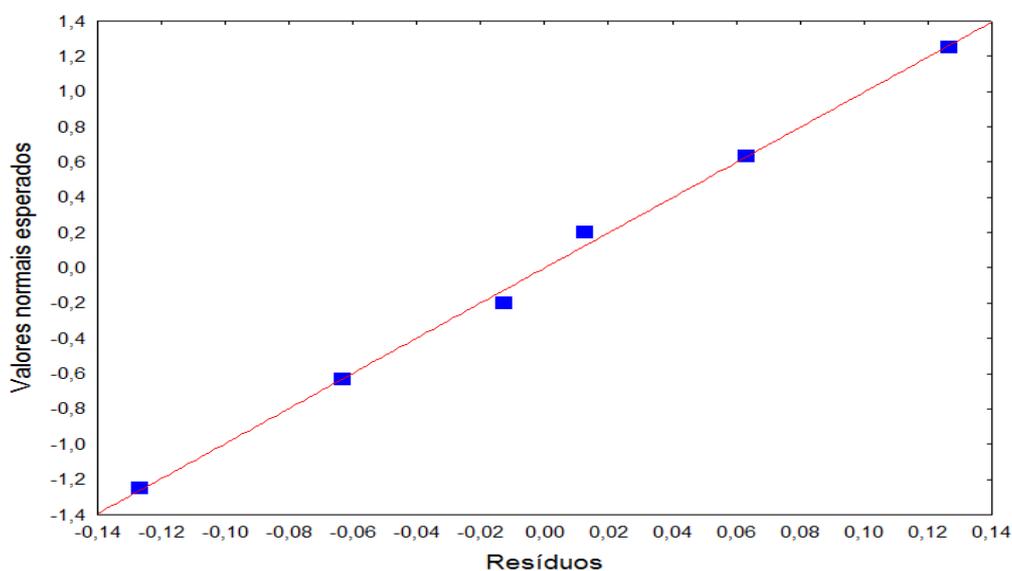
Valores observados	Valores preditos	Resíduos
60,85	60,84	0,01
77,76	77,82	-0,06
85,43	85,30	0,13
88,55	88,68	-0,13
91,07	91,01	0,06
93,01	93,02	-0,01

Gráfico 6 – Distribuição dos resíduos para Cd.



O Gráfico 7 representa a probabilidade normal dos resíduos, cuja distribuição em torno da reta, indica a validade da suposição de normalidade. Esse comportamento evidencia o bom ajuste dos valores experimentais aos estimados pelo modelo proposto, constatando-se a inexistência de qualquer inconsistência desses valores. Portanto, pode-se afirmar que o modelo descreve muito bem os valores experimentais, ou seja, o modelo pode ser considerado preditivo.

Gráfico 7 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.



5.3.2 Cálculo do rendimento do processo de fracionamento

Ao final de cada uma das corridas experimentais do processo de fracionamento do óleo essencial restava no balão um certo volume de óleo essencial de pimenta-de-macaco, rico em dilapiol. Este volume médio foi de 10 mL ± 0,57 mL. Para o cálculo do rendimento utilizou-se a Equação 5:

$$Rend = \frac{V_f}{V_i} 100 \quad (5)$$

Sendo: Rend – rendimento do processo (%); V_f – volume final de óleo essencial rico em dilapiol (mL); V_i – volume inicial de óleo essencial de pimenta-de-macaco (mL).

Resultando em um rendimento médio do processo, expresso em volume de óleo essencial rico em dilapiol, no fundo do balão, foi de $41 \% \pm 2,35 \%$.

Pohlit *et al.* (2008), em seu estudo intitulado: “Biopharmaceuticals synthesis”, isolou o dilapiol através do óleo volátil da planta de *Piper aduncum* L. por destilação fracionada a vácuo, nas seguintes condições: 25 mL de óleo essencial de pimenta-de-macaco foram colocados em um balão de destilação (com capacidade de 50 mL) e fracionados sobre vácuo de 4 cmHg, sendo coletadas sete frações, dentre elas foi obtida uma fração rica em dilapiol (17,7 g) a 157 °C apresentando um rendimento de 72,1 % (v/v).

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

O interesse pelo processo de destilação fracionada aplicado em óleos essenciais reside no fato de se poder separar o constituinte principal de uma mistura complexa composta por outros componentes, com intuito de obter-se o composto de interesse para ser utilizado pela indústria, agregando a este valor econômico para o desenvolvimento de produtos para o mercado de produtos naturais, que vem ganhando destaque.

O processo para o fracionamento do óleo essencial de pimenta-de-macaco em escala de laboratório desenvolvido neste trabalho se mostrou eficiente para separar o constituinte principal - o dilapiol, presente majoritariamente na composição química deste óleo.

A maior concentração de dilapiol obtida experimentalmente após o fracionamento do óleo foi de 95 % a uma temperatura média de 122 °C, operando sob vácuo de 40 mmHg. O rendimento médio do processo, expresso em volume de óleo essencial rico em dilapiol, no fundo do balão, foi de 41 %.

A concentração de dilapiol em função do tempo de fracionamento pode ser predita com boa precisão por meio de um polinômio do quarto grau.

Os resultados obtidos neste trabalho, dentro do domínio experimental adotado, sugerem a aplicação deste processo para o fracionamento de óleos essenciais, com a finalidade de maximizar a concentração de componentes menos voláteis, já que o processo proporciona uma maior seletividade do componente de interesse no fundo do sistema de fracionamento devido esta operação destilar os componentes de maior pressão de vapor.

6.2 SUGESTÕES

Para dar continuidade a este trabalho sugerimos que:

- Seja estudado o fracionamento do óleo essencial de pimenta-de-macaco em uma coluna em maior escala, e quantificar as possíveis influências de parâmetros pertinentes ao processo no rendimento e concentração de dilapiol, por exemplo: tipo, tamanho, conformação e altura de recheio.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. 4th ed. Illinois: Allured publishing, 2007. p. 588.

ALBUQUERQUE, J. M. Identificação de plantas invasoras de culturas da região de Manaus. **Acta Amazon.**, 10, p. 47-95, 1980.

ALMEIDA, R. R. P.; SOUTO, R. N. P.; BASTOS, C. N.; SILVA, M. H. L.; MAIA, J. G. S. Chemical variation in *Piper aduncum* and biological properties of its dillapiole-rich essential oil. **Chemistry & Biodiversity**, v.9, n.6, 2009.

ANDRADE, Elisângela Lima; AZEVEDO, Fernando Freitas Maués de; MORAES, Halene Helensieva Queiroz; FARIA, Lênio José Guerreiro de; MACHADO, Nélio Teixeira; ARAÚJO, Marilena Emmi. **Projeto de fracionamento do óleo essencial de *Piper aduncum* L. empregando o simulador HYSYS**. In: 12º ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA. Belém, 2011.

ANDRADE, Elisângela Lima. **Otimização experimental da destilação do óleo essencial de *Piper aduncum* L. por arraste com vapor**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2009.

ANDRADE, Eloisa Helena Aguiar. **Composição química de óleos essenciais de piper da Amazônia Legal**. 2008. 569 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

ANDRADE, Eloisa Helena Aguiar; GUIMARÃES, Elsie Franklin; MAIA, José Guilherme Soares. **Variabilidade química em óleos essenciais de espécies de *Piper* da Amazônia**. Belém: Faculdade de Engenharia Química (FEQ)/ Universidade Federal do Pará (UFPA), 2009.

BANDONI, Arnaldo L. **Los Recursos Vegetales Aromáticos en Latinoamérica**: su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores. 2. ed. Buenos Aires: CYTED, 2003.

BANDONI, Arnaldo L.; CZEPAK, Marcio P. **Os Recursos Vegetais Aromáticos no Brasil**: seu aproveitamento industrial para a produção de aromas e sabores. Vitória: Edufes, 2008.

BASTOS, Cleber N. Efeito do óleo de *Piper aduncum* no controle em pós-colheita de *Colletotricum musae* em banana. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 5, set./out. 2004.

BASTOS, Cleber N. Efeito do óleo de *Piper aduncum* sobre *Crinipellis perniciosa* e outros fungos fitopatogênicos. **Fitopatologia Brasileira**, v. 22, p. 441-443, 1997.

BENETI, Stéphanie Caroline. **Fracionamento de óleos essenciais em coluna de destilação a vácuo em modo batelada**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI. Rio Grande do Sul, 2009.

BUENO, Willie Alves; DEGRÈVE, Léo. **Manual de físico-química**, p.282, São Paulo: McGraw-Hill, 1980.

BUDAVARI, S. **Merck Index**. 11. ed. New Jersey: Merck & Co., 1989.

CALDAS, Jorge Navaes; LACERDA, Antônio Inácio de; VELOSO, Eduardo; PASCHOAL, Luiz Cláudio Moreira. **Internos de torres: pratos e recheios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

CHAGAS, Aécio Pereira. **Termodinâmica química**. Campinas: UNICAMP, 1999.

CHAVES, Jonas Leite. Pimenta longa reativa o safrol. **Química e Derivados**, n. 319, ago. 1994. p. 40.

FARIA JÚNIOR, Lênio José Guerreiro de. **Influência da granulometria dos rizomas de pirioca (*Cyperus articulatus* L.) no seu rendimento em óleo essencial obtido por arraste com vapor**. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

FAZOLIN, Murilo. Propriedade inseticida dos óleos essenciais de *Piper hispidinervum* C. DC.; *Piper aduncum* L. e *Tanaecium nocturnum* (Barb. Rodr.) Bur. & K. Shum sobre *Tenebrio molitor* L., 1758. **Ciência Agrotécnica Lavras**. v. 31, n. 1, p. 113-120, jan./fev. 2007.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Guanabara dois: Rio de Janeiro, 1982.

GUIMARÃES, Elsie Franklin; GIORDANO, Luiz Carlos da Silva. **Piperaceae do Nordeste Brasileiro I: Estado do Ceará**. Rodriguésia 55, 2004.

GOMES, Frederico Pimentel. **A estatística moderna na pesquisa agropecuária**. 3. ed. Piracicaba: Nobel, 1987.

INSTITUTO Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, v. 1, 1985.

LOBATO, Allan Klynger da Silva. Ação do óleo essencial de *Piper aduncum* L. utilizado como fungicida natural no tratamento de sementes de *Vigna unguiculata* (L.) Walp. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 2, p. 915-917, jul. 2007.

LUPE, Fernanda Avila. **Estudo da composição química de óleos essenciais de plantas aromáticas da Amazônia**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2007.

MAIA, José Guilherme S.; ZOGHBI, Maria das Graças B. Óleos essenciais da Amazônia: inventário da flora aromática, In: **Tópicos especiais em Tecnologia de Produtos Naturais**, Coordenadores FARIA, Lênio José Guerreiro de; COSTA, Cristiane Maria Leal, NUMA/POEMA/UFPA, Série POEMA nº7, p. 129 e 133, Belém, 1998.

MAIA, José Guilherme S.; ZOGHBI, Maria das Graças B.; SANTOS, Alberdan Silva; RAMOS, L. Scott. Óleos essenciais da Amazônia: métodos de análise, In: **Tópicos especiais em Tecnologia de Produtos Naturais**, Coordenadores FARIA, Lênio José Guerreiro de; COSTA, Cristiane Maria Leal, NUMA/POEMA/UFPA, Série POEMA nº7, p. 147, Belém, 1998a.

MAIA, J. G. S.; ZOGHBI, M. G. B.; SILVA, M. H. L.; LUZ, A. I. R.; ANDRADE, E. H. A.; BASTOS, C. B. The constituents of essential oil of *Piper aduncum* L. growing wild in the Amazon Region. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 13, p. 269-272, 1998b.

MAIA, José Guilherme Soares; ZOGHBI, Maria das Graças Bichara; ANDRADE, Eloisa Helena de Aguiar. Plantas aromáticas na Amazônia e seus óleos essenciais. **Coleção Adolpho Ducke**, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 186, Belém, 2000.

MEDEIROS, João de Deus. *P. aduncum* L. Disponível em: <www.embrapa.br>. Acesso em: 21 set. 2011.

MENDES, Marisa; OLIVEIRA, José Vladimir; ULLER, Ângela. Fracionamento de óleos de citros utilizando fluidos supercríticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n. 4. 1997.

MIRANDA JÚNIOR, R. N. C. **Avaliação da atividade antiplasmódica *in vitro* dos óleos de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) e pimenta-de-macaco (*Piper aduncum* L.).** 2010. 93f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Farmácia. Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

MOTT, R. L. **Applied Fluid Mechanics.** 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1994.

PAVIANI, Losiane Cristina. **Extração com CO₂ a altas pressões e fracionamento de óleo essencial de capim-limão utilizando peneiras moleculares.** 2004. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI. Rio Grande do Sul, 2004.

POHLIT, A. M.; PINTO, A. C. S.; MAUSE, R. *Piper aduncum* L.: Planta pluripotente e fonte de substâncias fitoquímicas importantes. **Revista Fitos**, v. 2, n. 1, jun./set. 2006. Disponível em: <www2.far.fiocruz.br/redesfito/v2/revista>. Acesso em: 20 abr. 2011.

POHLIT, Adrian Martin; PINTO, Ana Cristina da Silva; CAVALCANTI, Bruno Coelho; PESSOA, Claudia do Ó; SILVA, Ellen Cristina Costa e; CHAVES, Francisco Célio Maia; NOGUEIRA, Karla Lagos; LOTUFO, Letícia; SILVA, Luiz Francisco Rocha e; MELO, Márcia Rúbia Silva; VIEIRA, Pedro Paulo Ribeiro; MAUSE, Robert; AMORIM, Rodrigo César da Neves; TADEI, Wanderli Pedro; ANDRADE NETO, Valter de. Biopharmaceuticals synthesis, In: **Brazilian Network on Green Chemistry Awareness, Responsibility and Action.** CARIOCA, José Osvaldo Beserra. p. 357. Fortaleza: UFC, 2008.

POMBEIRO, Armando J. Latourrette O. **Técnicas e operações unitárias em química laboratorial.** 4. ed. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 2003.

RANGEL, Renato N. **Práticas de físico-química.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

RIBEIRO, José Eduardo L. da S. *et al.* **Flora da Reserva Ducke**: Guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central. INPA, p. 181-186, Manaus, 1999.

SHANLEY, Patrícia; SERRA, Murilo; MEDINA, Gabriel. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. 2 ed. Brasil: Cifor, 2010.

SOUSA, Pergentino J. C.; BARROS, Carlos A. L.; ROCHA, José Carlos S.; LIRA, Denisléia S.; MONTEIRO, Gisele M.; MAIA, José Guilherme S. Avaliação toxicológica do óleo essencial de *Piper aduncum* L. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 18, n. 2, abr./jun. 2008.

TORRES, Fernando Cidade. **Avaliação da atividade carrapaticida das frações dos óleos essenciais de citronela (*Cymbopogon winterianus*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e aroeira (*Schinus molle*)**. 2010. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Química. Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

VOGUEL, Arthur I. **Química Orgânica**: análise orgânica qualitativa. v. 1, 3. ed. Rio de Janeiro: Livro técnico, 1971.

APÊNDICE A

Gráfico do modelo polinomial de segunda ordem e da distribuição dos resíduos para Cd.

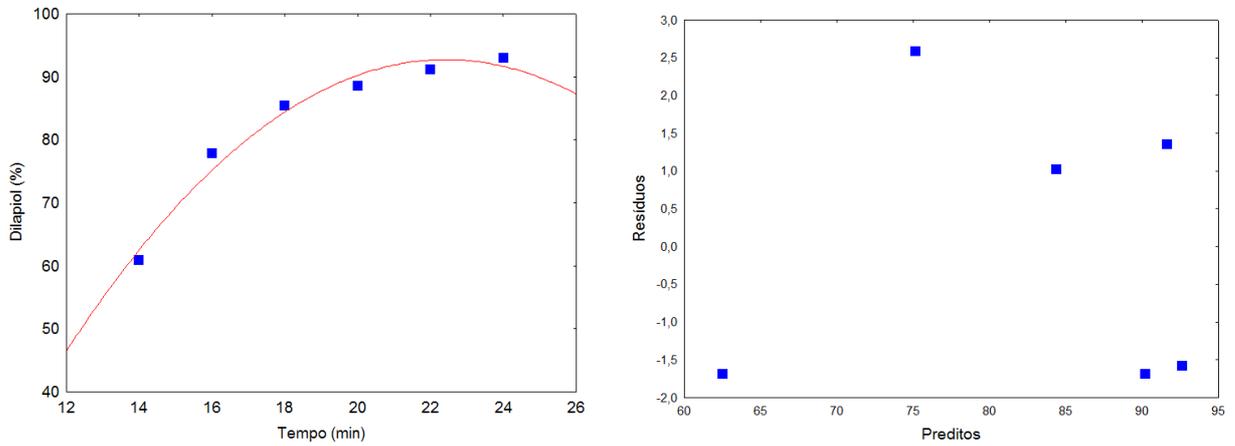
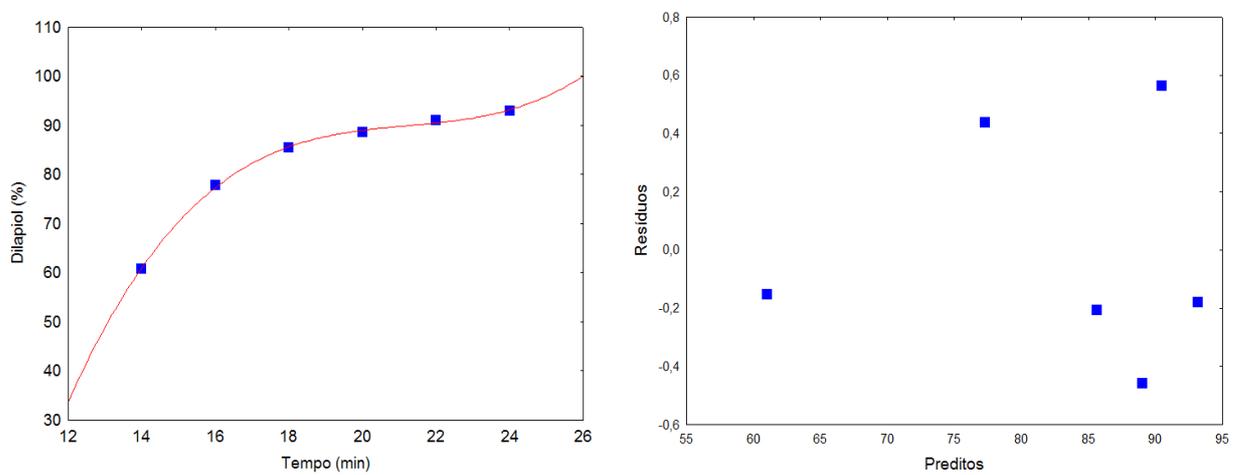


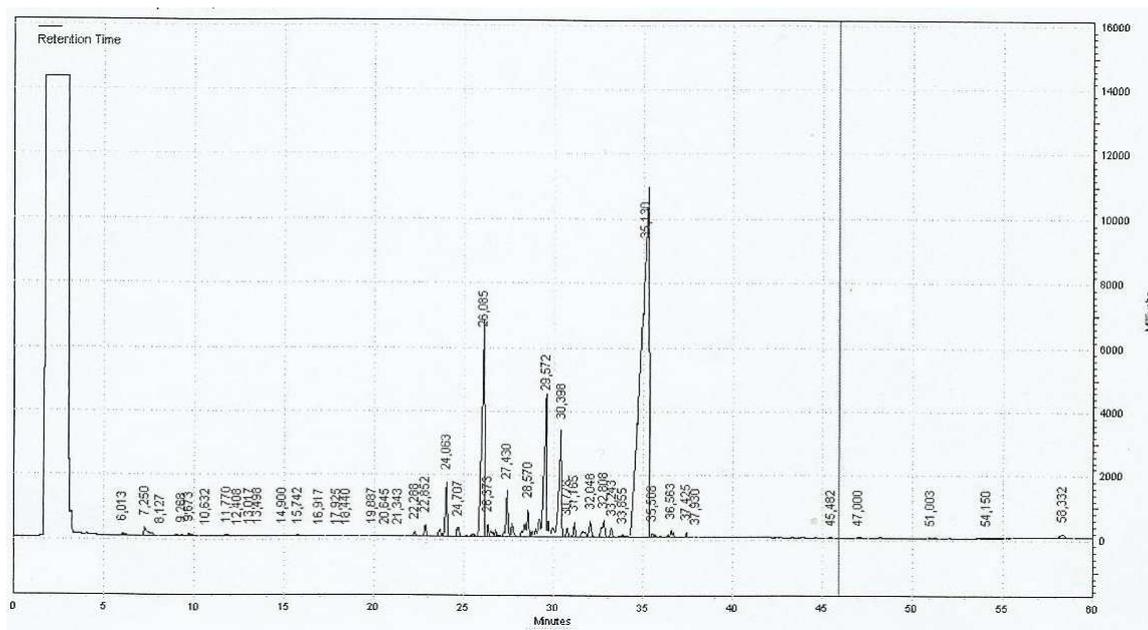
Gráfico do modelo polinomial de terceira ordem e da distribuição dos resíduos para Cd.



APÊNDICE B

Cromatogramas das amostras do óleo essencial de pimenta-de-macaco

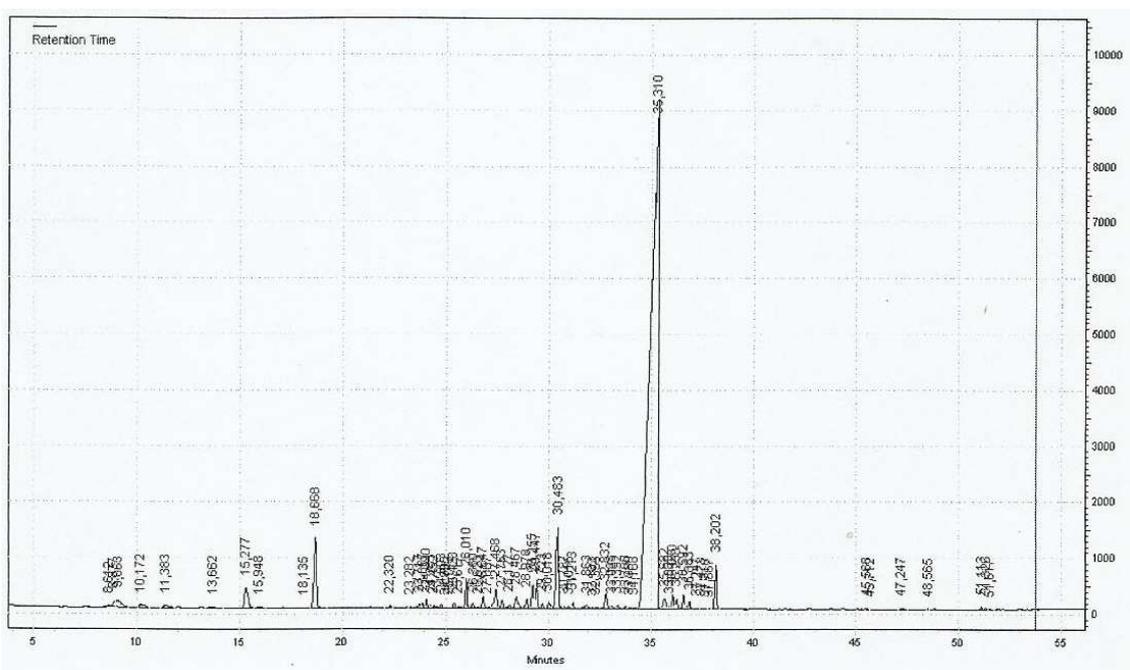
B.1 Cromatograma da amostra do óleo de pimenta-de-macaco antes de ser destilada sob vácuo apresentando um teor de dilapiol de 53 %.



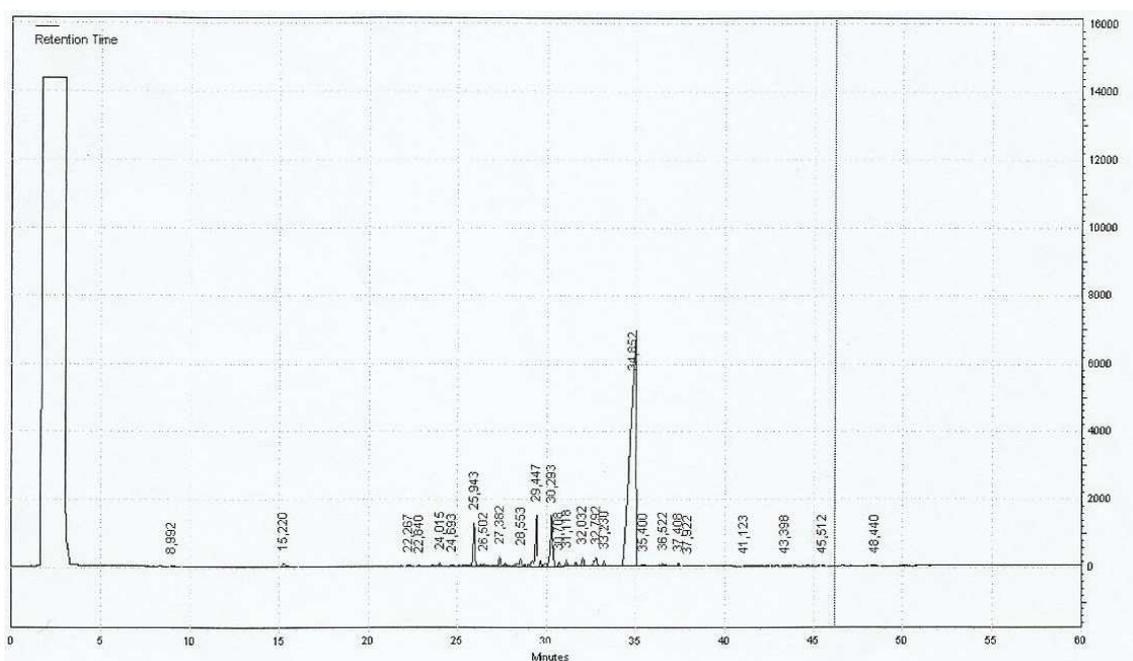
B.2 Cromatogramas da 1ª, 2ª, 3ª corridas após o processo de destilação fracionada

1ª Corrida (base ou fundo do balão de destilação)

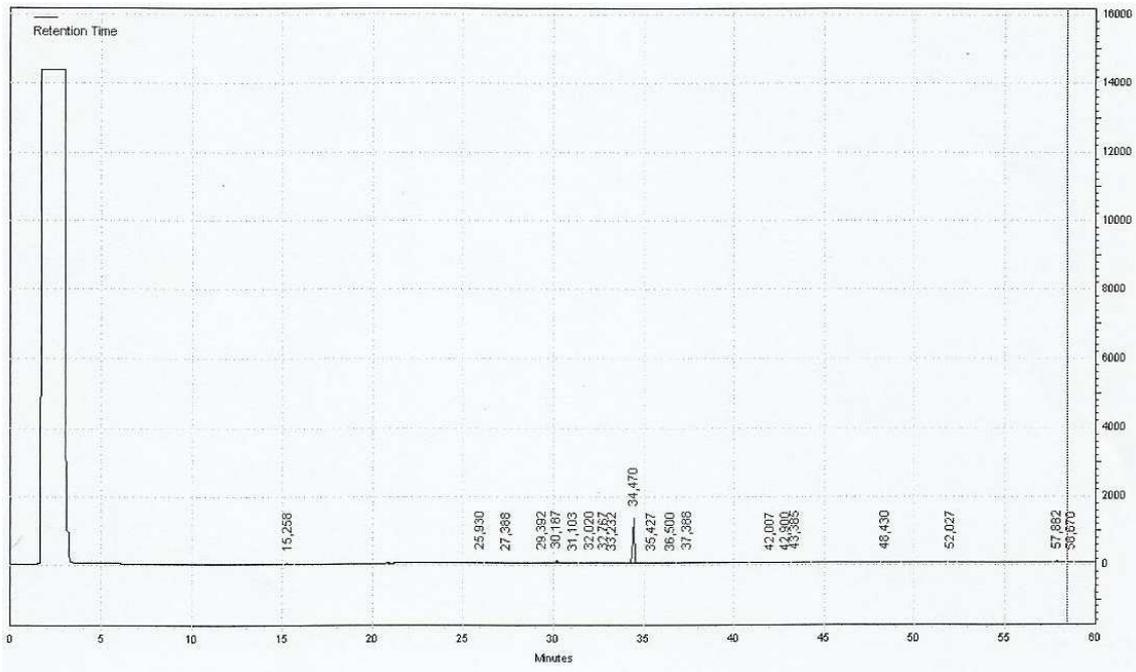
Cd = 54,39 %



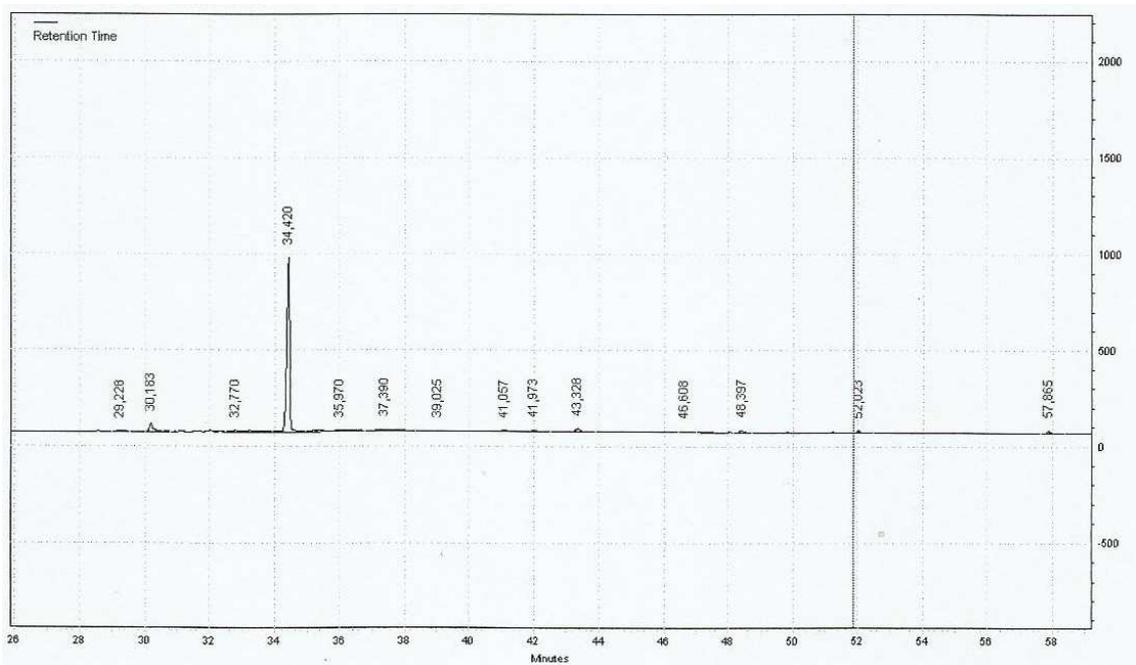
Cd = 64,25 %



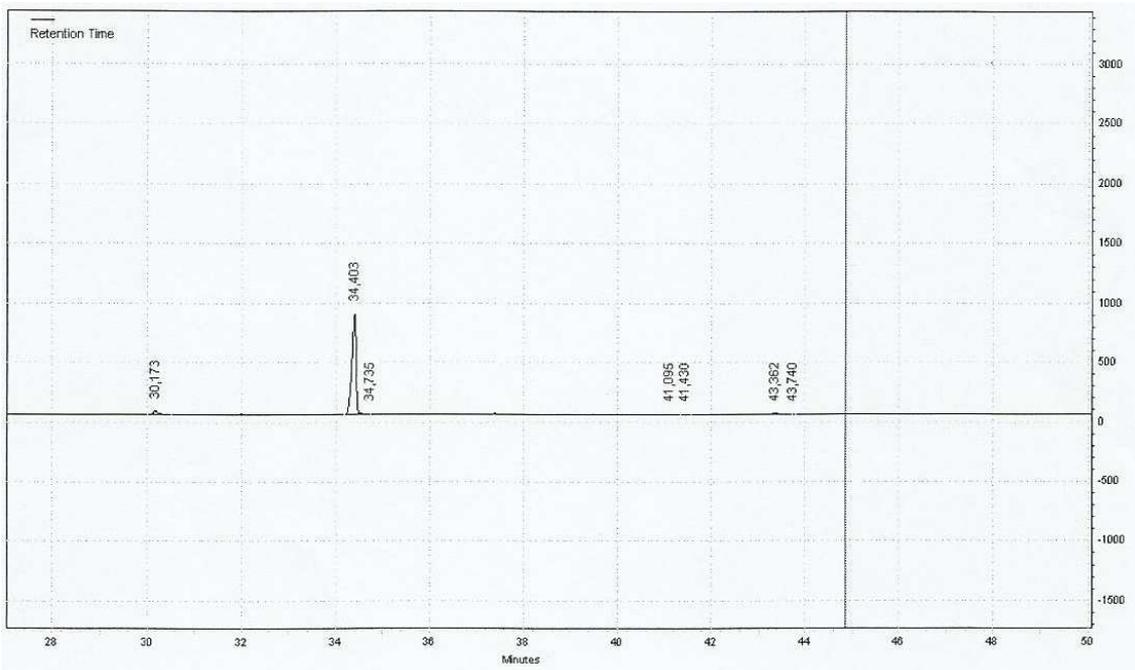
Cd = 79,40 %



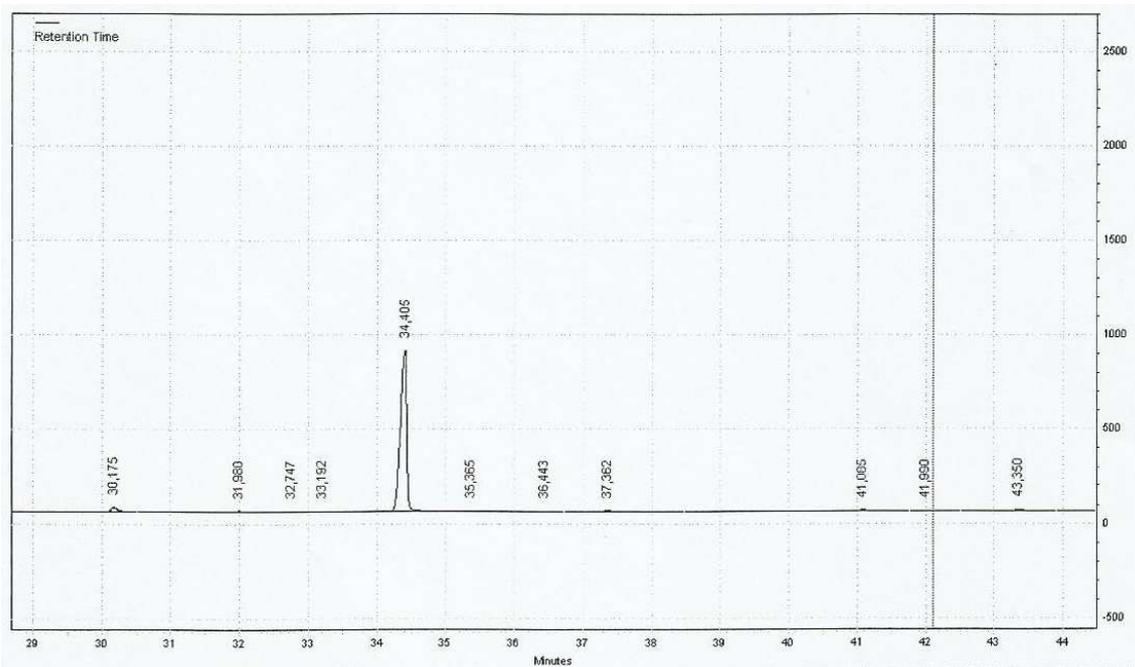
Cd = 81,78 %



Cd = 86,76 %

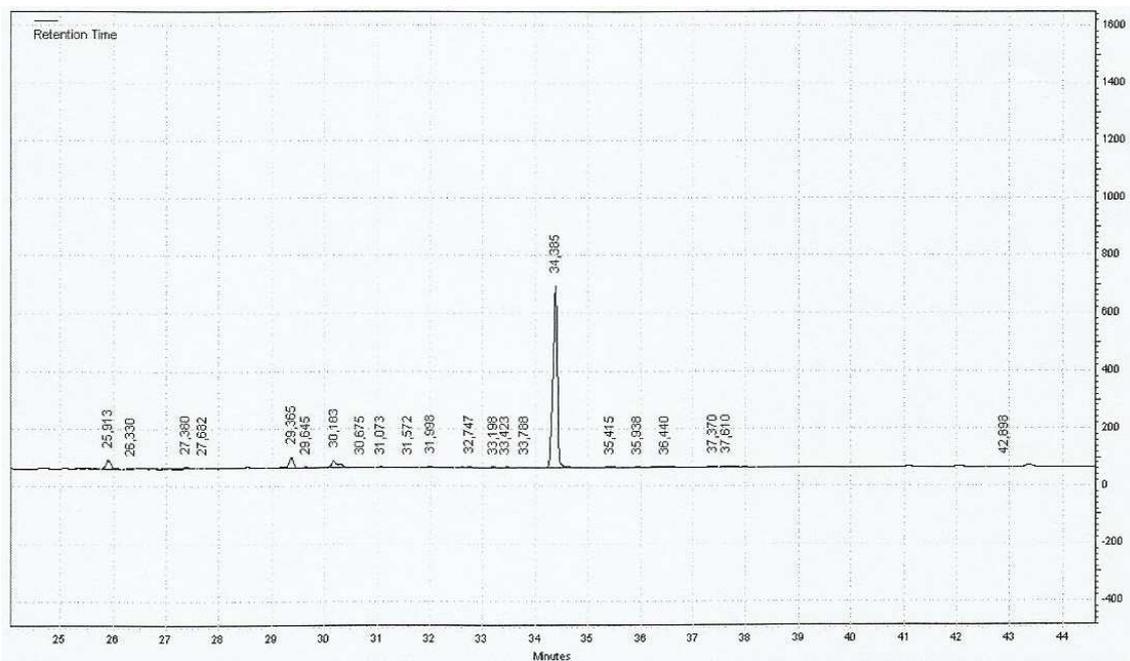


Cd = 89,81 %

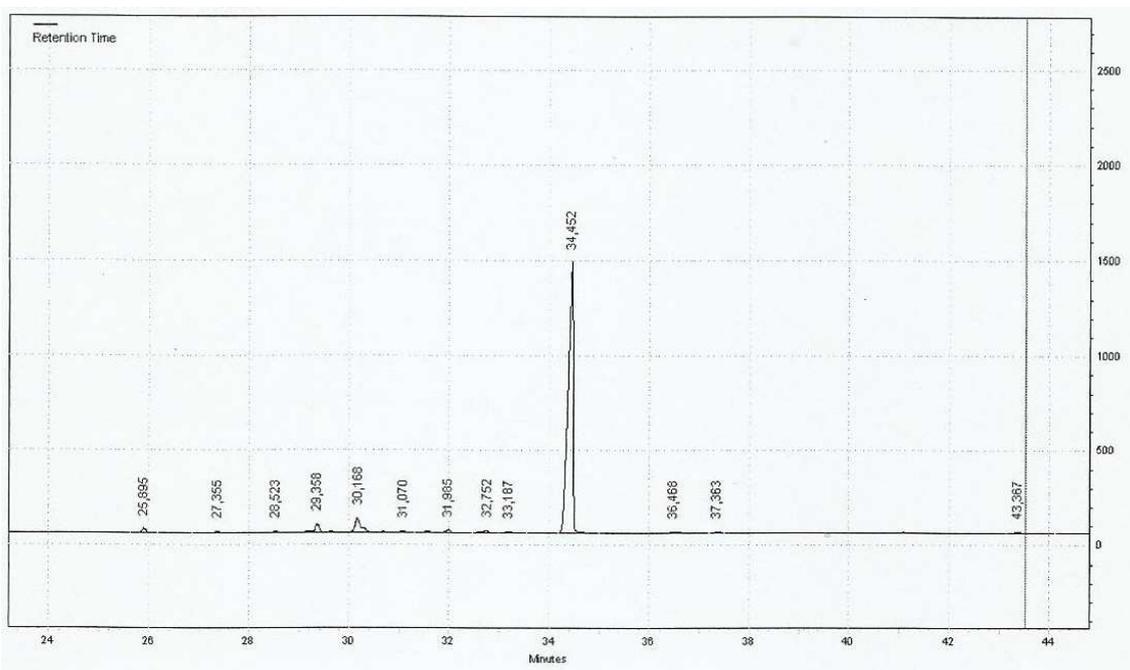


2ª Corrida (base ou fundo do balão de destilação)

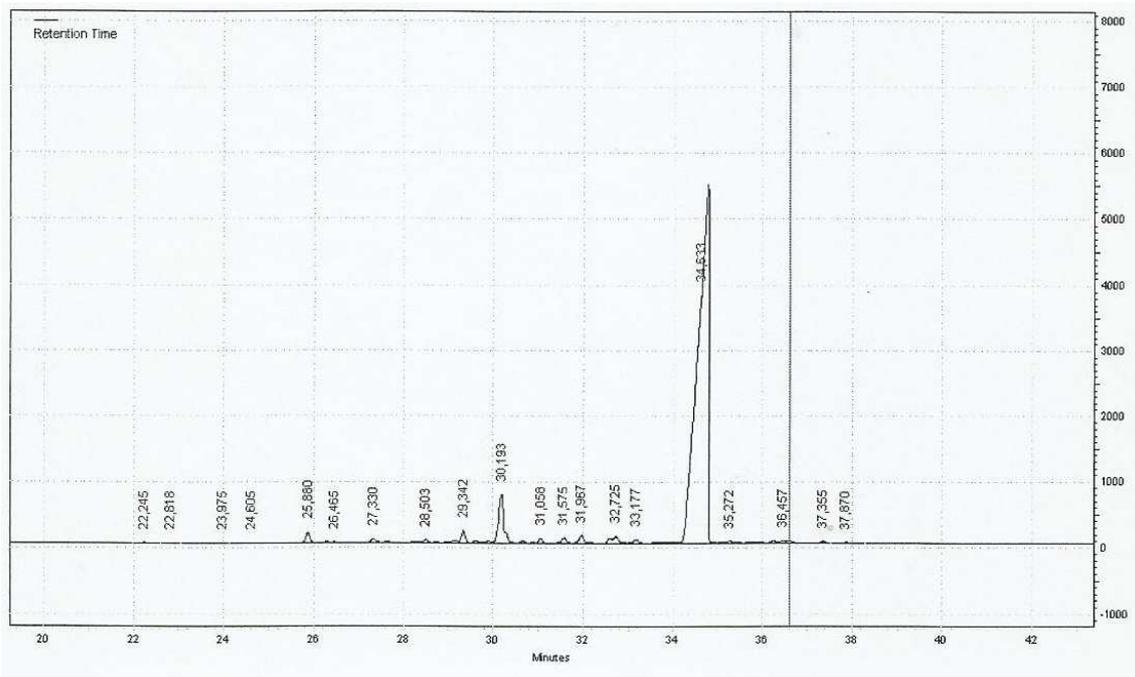
Cd = 73,97 %



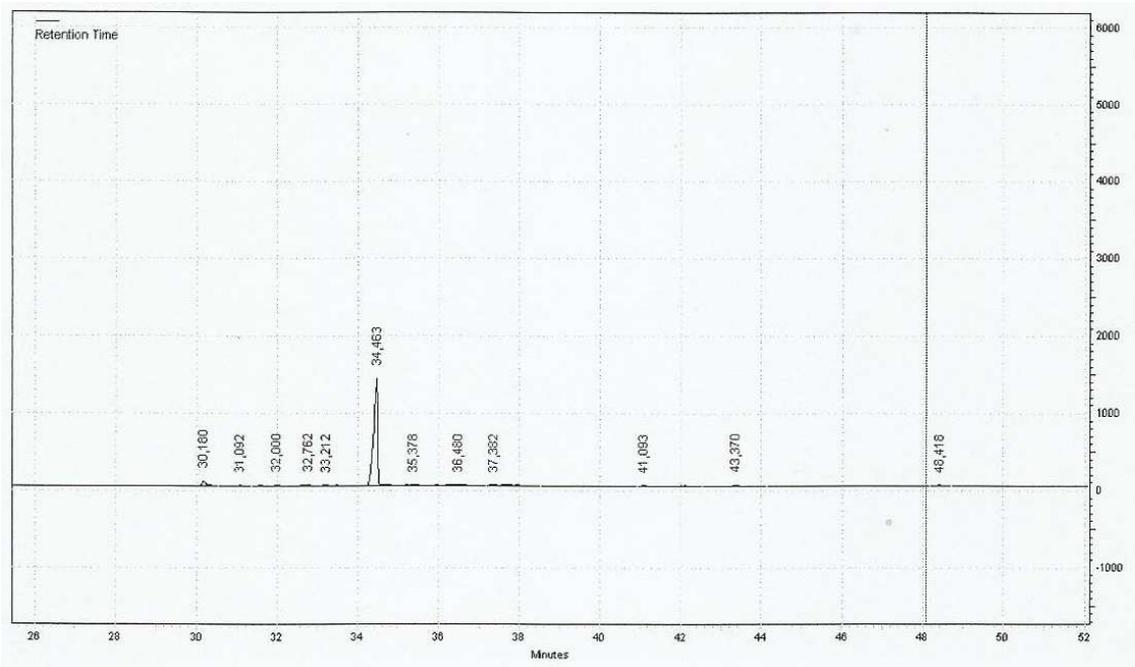
Cd = 82,91 %



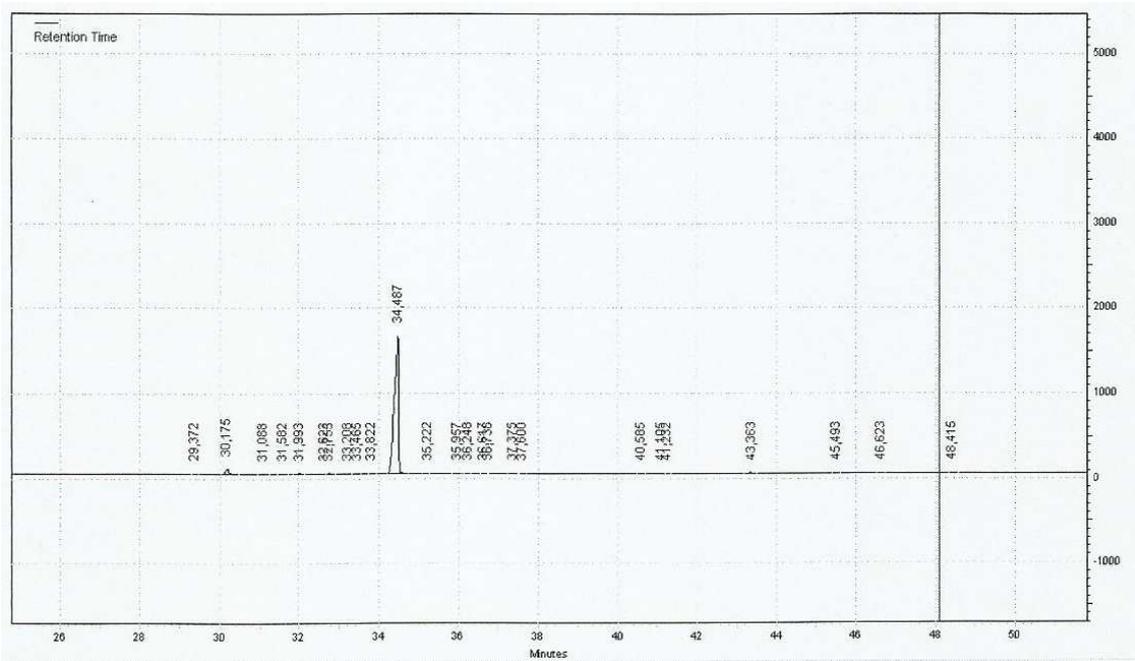
Cd = 85,40 %



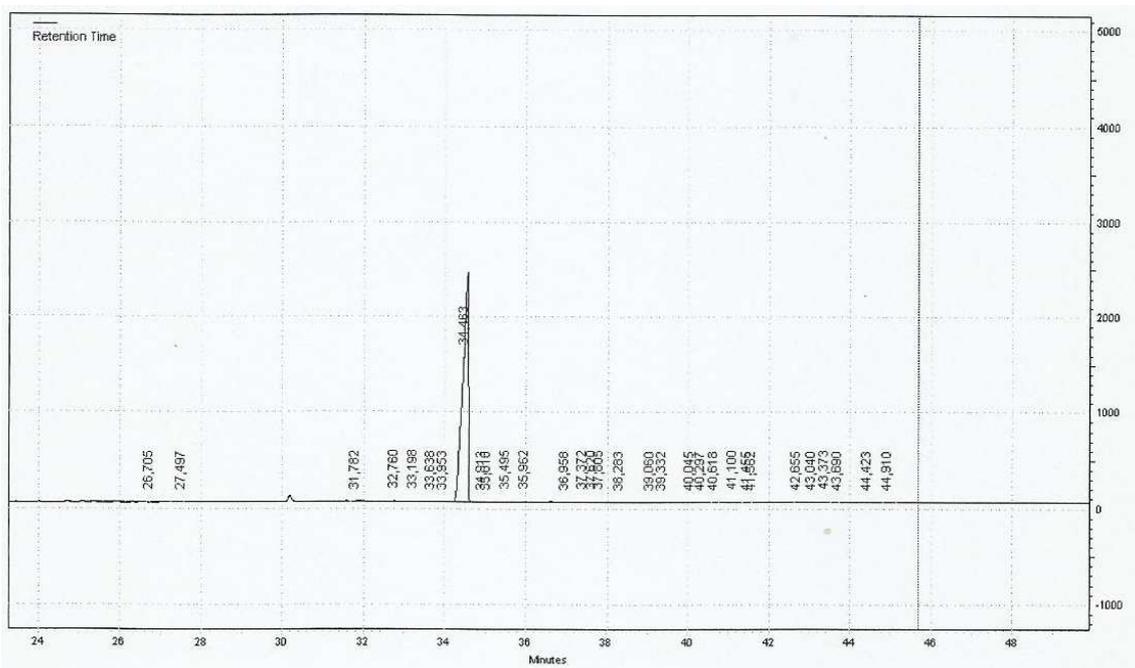
Cd = 89,86 %



Cd = 92,47 %

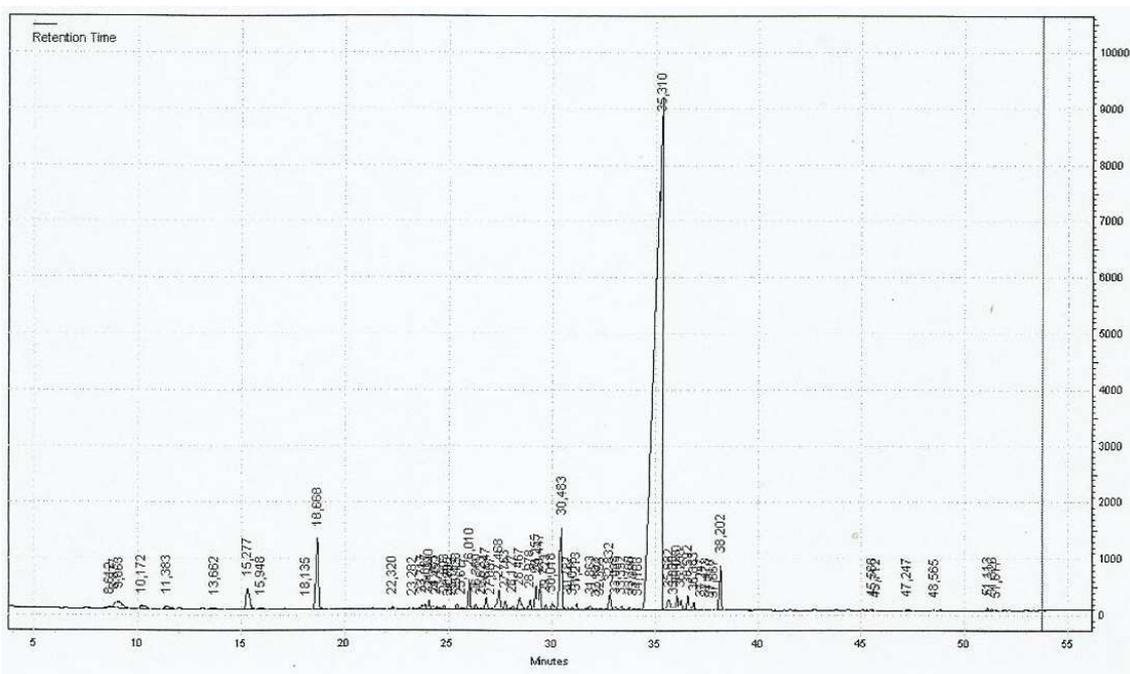


Cd = 95,26 %

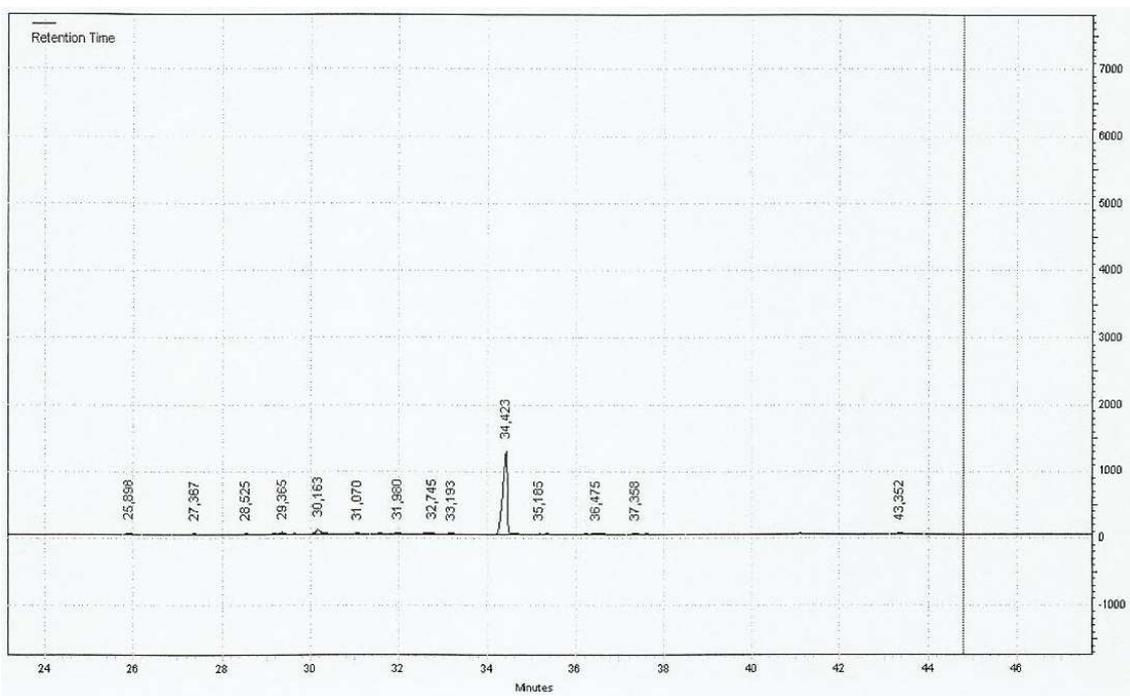


3ª Corrida (base ou fundo do balão de destilação)

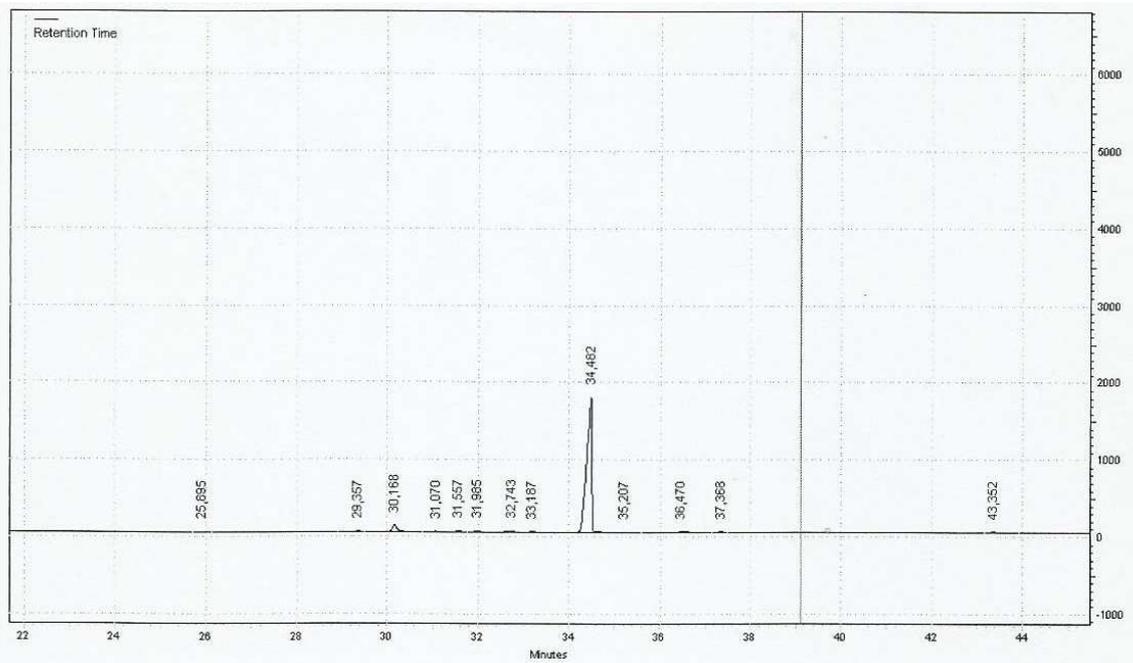
Cd = 54,17 %



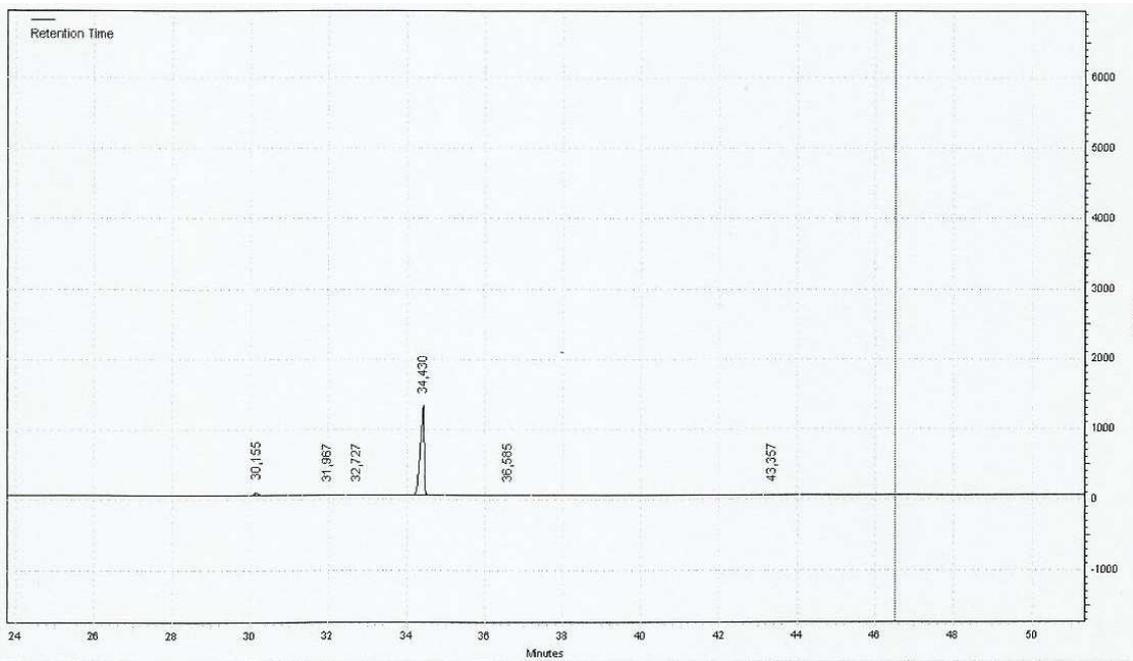
Cd = 86,12 %



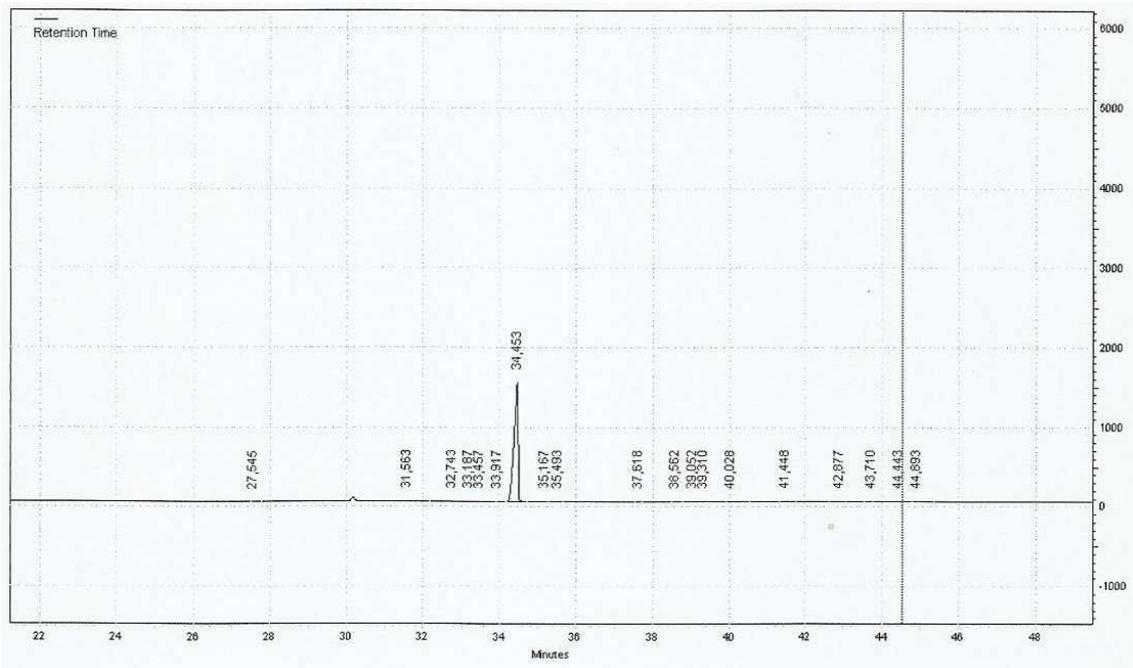
Cd = 91,48 %



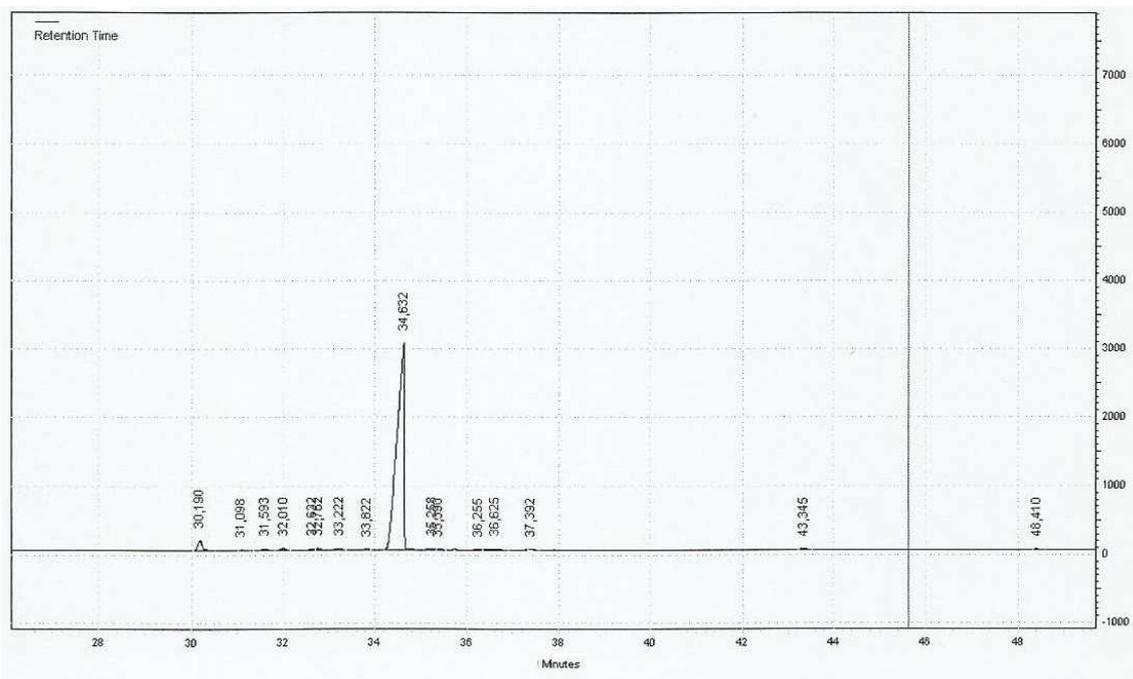
Cd = 94,02 %



Cd = 93,99 %



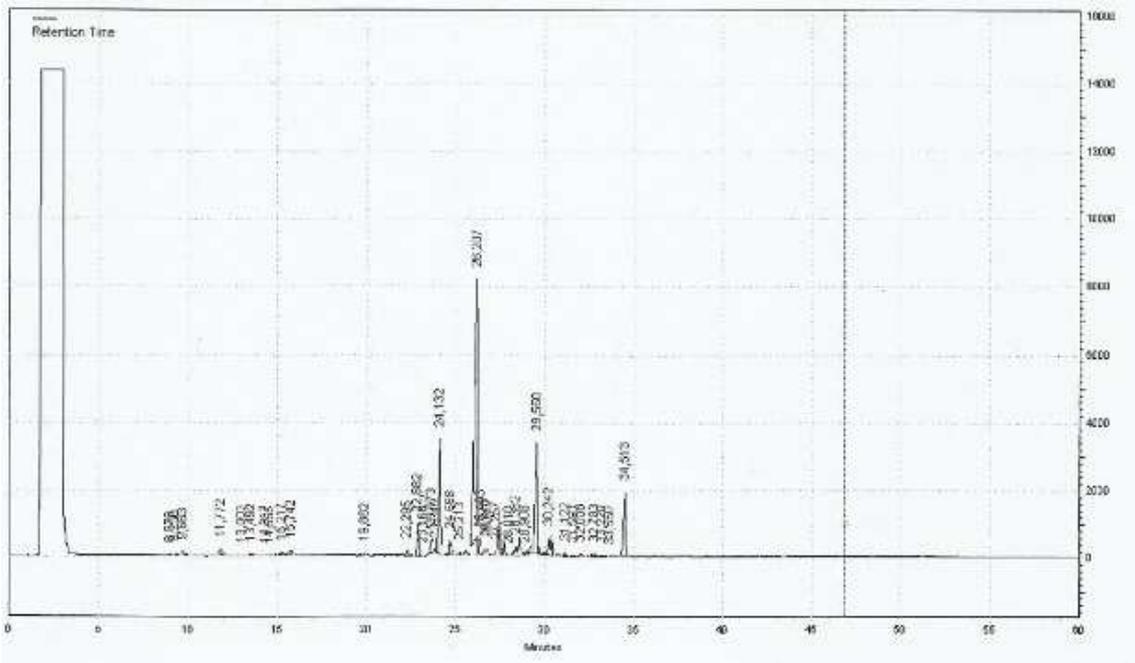
Cd = 93,97 %



B.3 Cromatogramas das amostras de destilado retiradas do topo da 1^a, 2^a, 3^a corridas no t = 14 min, t = 16 min e t = 13 min, respectivamente.

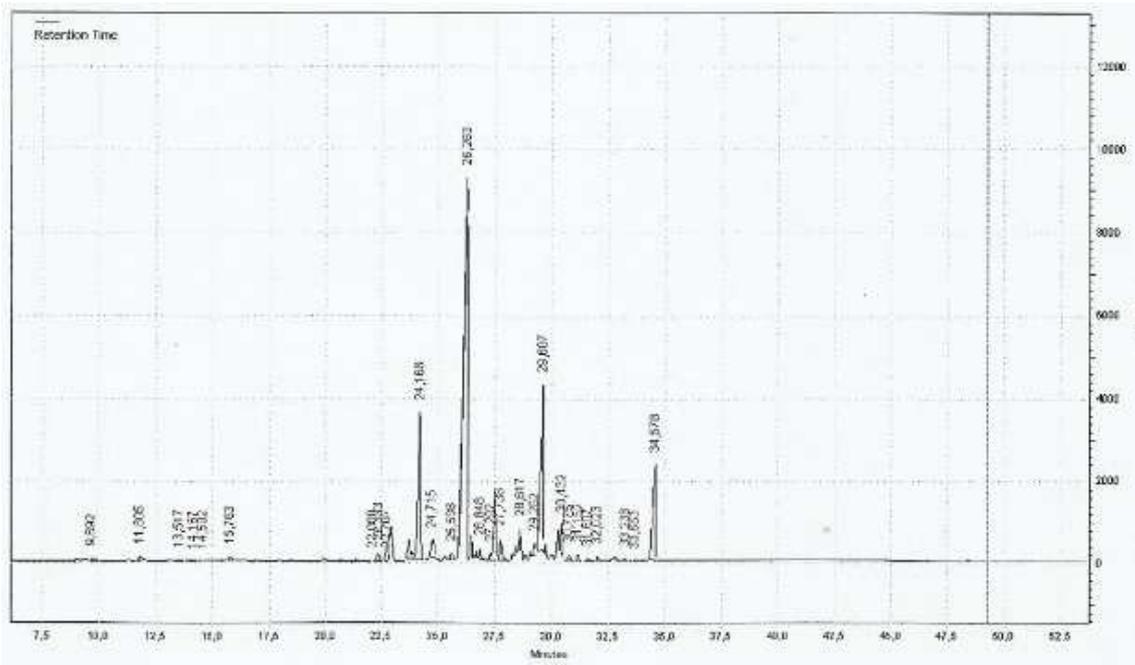
1ª Corrida (topo do sistema de fracionamento)

Cd = 10,01 % no t = 14 min



2ª Corrida (topo do sistema de fracionamento)

Cd = 11,61 % no t = 16 min



3ª Corrida (topo do sistema de fracionamento)

Cd = 11,88 % no t = 13 min

