

Análise termogravimétrica do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC)

Marco Aurelio CREMASCO¹, Braga Pina NAZARENO²

RESUMO

A pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC.) é um arbusto originário da região amazônica, cujo óleo essencial é rico em safrol. O óleo essencial da pimenta longa é comercializado *in natura*, o que faz o processamento para a obtenção do safrol elemento fundamental de investigação científica e tecnológica. Uma importante etapa para a obtenção do safrol é a definição da estratégia da sua separação do óleo essencial a partir, por exemplo, da destilação. Neste caso, torna-se essencial o conhecimento de parâmetros termodinâmicos, tais como energia de ativação e calor latente de vaporização. Neste trabalho é utilizada a técnica termogravimétrica para a obtenção dos valores da energia de ativação e calor latente de vaporização do óleo essencial de *P. hispidinervium*. O processo de evaporação do óleo essencial obedece à cinética de ordem zero, resultando para a energia de ativação e calor latente de vaporização os valores 42,11 kJ.mol⁻¹ e 43,73 kJ.mol⁻¹, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Pimenta longa, *Piper hispidinervium*, Óleo essencial, Termogravimetria.

Thermogravimetric analysis of long pepper (*Piper hispidinervium* C.DC.) essential oil

ABSTRACT

Long pepper (*Piper hispidinervium* C. DC.) is a shrub found in the Amazon region, which supplies an essential oil rich in safrole. Normally, long pepper essential oil is commercialized *in natura*, which makes its processing a fundamental step in scientific and technological investigation. An important step of safrole commercialization is the separation of essential oil by, for example, a distillation process. In such a case it is important to know some thermodynamics parameters, such as energy of activation and enthalpy of vaporization. The present study was aimed at applying the kinetic of zero order evaporation process for the essential oil of *P. hispidinervium* by thermogravimetric analysis. The thermal analysis data were utilized to determine the energy of activation and enthalpy of vaporization, which resulted in the values 41.11 kJ.mol⁻¹ and 43.73 kJ.mol⁻¹, respectively.

KEYWORDS: *Piper hispidinervium*, Essential oil, Thermogravimetry.

¹ Universidade Estadual de Campinas. cremasco@feq.unicamp.br

² tobraga@gmail.com

INTRODUÇÃO

O Brasil é dono de inigualável diversidade biológica, sendo a região Amazônica responsável por boa parte dessa riqueza. A obtenção desses bioprodutos atravessa diversas etapas, desde a identificação de um determinado princípio ativo até a sua recuperação e posterior purificação. Um dos maiores desafios que se estabelece para a comunidade científica brasileira está no conhecimento e desenvolvimento de estratégias tecnológicas para o processamento de bioprodutos amazônicos. É crucial, portanto, o estudo aprofundado de processos de separação de componentes-chave presentes, por exemplo, em óleos essenciais; dentre os quais aqueles oriundos da família das *Piperaceae*.

Uma das espécies pertencente à família *Piperaceae* é a *Piper hispidinervium* C. DC.), conhecida usualmente como pimenta longa. Essa espécie, nativa da Amazônia, é rica em óleo essencial, com alto potencial fungitóxico, cujo componente-chave é o safrol. Dois empregos do safrol referem-se à sua conversão química em heliotropina, um componente fixador de fragrância, e em butóxido de piperonila, o qual é utilizado como agente sinérgico junto com o piretrum (Navickiene *et al.* 2000; Nascimento *et al.* 2008; Zacaroni *et al.* 2009).

É indiscutível, portanto, o potencial comercial do óleo essencial de pimenta longa, principalmente para a obtenção do seu constituinte principal. Para tanto, urge a necessidade tecnológica de processos de separação do safrol contido nesse óleo essencial. Antes da eleição da técnica de separação a ser empregada, é vital o conhecimento de grandezas termodinâmicas tanto do safrol quanto do óleo essencial de pimenta longa.

Informações sobre os valores da energia molar de ativação, ΔE_{vap} , e do calor molar latente de vaporização, ΔH_{vap} , são cruciais, não só para o entendimento fenomenológico do processo de separação, como é o caso da destilação, como também para o próprio projeto do equipamento de separação. Tais grandezas podem ser obtidas por meio de análise térmica, em particular por meio da análise termogravimétrica (TG) e da análise térmica diferencial (DTA) (Price e Hawkins 1998; Hazra *et al.* 2002). A TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a técnica da DTA refere-se medir a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (Leiva *et al.* 2006).

Dentre as diversas aplicações de análise térmica (TG, DTA), pode-se citar: estudo da decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; destilação e evaporação de líquidos; determinação da velocidade de evaporação e sublimação; estudo de cinética de reação e determinações de pressão de vapor e calor de vaporização (Silva *et al.* 2007). Nota-se, portanto, o leque de

aplicação nas mais diversas atividades industriais: química, petroquímica, farmacêutica, de cosméticos, de alimentos etc. Sendo, inclusive, utilizada especificamente na análise térmica de óleos essenciais (Hazra *et al.* 2002; Hazra *et al.* 2004).

Encontra-se, por outro lado, uma lacuna na literatura quanto ao emprego da termogravimetria para a obtenção de grandezas termodinâmicas de óleos essenciais da família das *Piperaceae*, em particular do óleo essencial de pimenta longa. O objetivo do presente trabalho, dessa maneira, é de apresentar os valores da energia molar de ativação e do calor molar latente de vaporização do óleo essencial de pimenta longa obtidos por meio da termogravimetria.

MATERIAL E MÉTODOS

O óleo essencial de pimenta longa utilizado neste trabalho foi adquirido de usinas de destilação localizadas no Estado do Acre. As amostras foram obtidas pelo método de extração com arraste a vapor das folhas e galhos finos e armazenadas em geladeira à temperatura de 5 °C.

O equipamento utilizado para as análises térmicas foi um sistema Shimadzu Modelo TA50. As curvas de TG foram analisadas com o auxílio do software TASYs, da Shimadzu. Segundo o fabricante, a faixa de utilização do equipamento é de amostras com massa entre 5 mg e 20 mg, com precisão de 0,01 mg, temperaturas que podem chegar até 1000 °C, e taxa de aquecimento entre 5 °C e 10 °C por minuto em atmosfera de N₂.

O experimento consiste, basicamente, em depositar a amostra do óleo essencial em uma cápsula suspensa por um fio metálico de platina conectado a uma balança. Este conjunto é inserido em um forno. A curva de aquecimento é programada e as medidas de tempo, temperatura e massa da amostra são efetuadas automaticamente. O equipamento possui, além do forno e da balança já mencionados, controladores de temperatura e um sistema computadorizado de aquisição de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises térmicas do óleo essencial da pimenta longa foram realizadas em duplicata, em atmosfera de nitrogênio seco com vazão de arraste igual a 50 mL min⁻¹, massa de amostra de 12 mg. A Figura 1 apresenta a evolução da temperatura da amostra ao longo do tempo, verificando-se taxa de aquecimento igual a 10 °C min⁻¹. A Figura 2, por sua vez, apresenta as curvas termogravimétricas (TG).

A partir das derivadas (DTA) das curvas encontradas na Figura 2, foi construída a Figura 3, a qual apresenta as curvas endotérmicas dos ensaios realizados. Observa-se, por inspeção dessa figura, que a curva de DTA obtida é caracterizada por apresentar formato pontiagudo até atingir valor máximo de

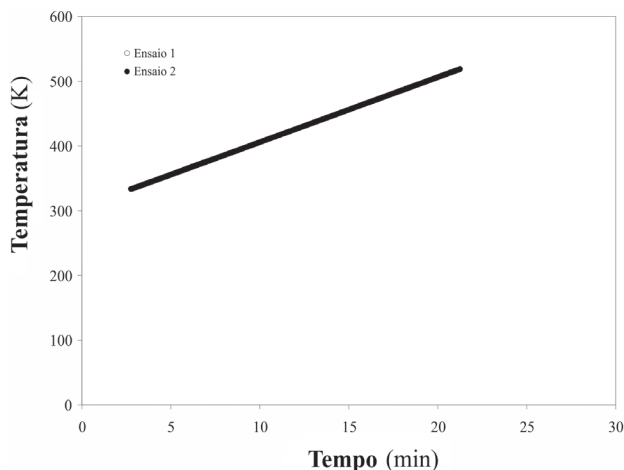


Figura 1 - Aquecimento da amostra de óleo essencial de pimenta longa ao longo do tempo.

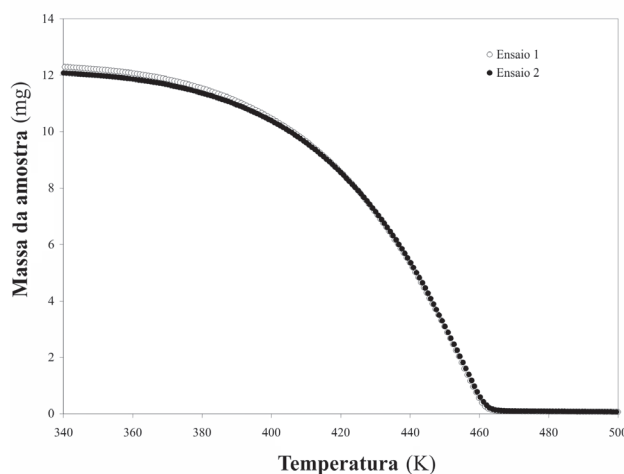


Figura 2 - Perda de massa da amostra de óleo essencial de pimenta longa em função da temperatura: curva da análise termogravimétrica (TG).

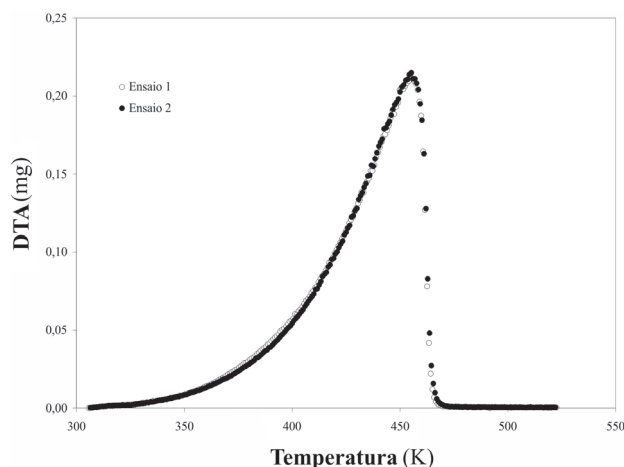


Figura 3 - Curvas da análise térmica diferencial (DTA) do óleo essencial de pimenta longa.

perda de massa com acréscimo da temperatura, a partir do qual é percebido o declive vertical até a linha de base, o que caracteriza a reação de ordem zero, típico comportamento de evaporação (Hazra *et al.* 2002). Por meio, ainda, da análise da Figura 2 é possível obter o valor médio do ponto de exatidão igual a 0,21345 mg, no valor médio de temperatura igual a 455,05 K. Este ponto indica o limite máximo de temperatura a ser utilizado para a obtenção dos valores da energia molar de ativação do processo de vaporização, ΔE_{vap} , e do calor molar latente de vaporização, ΔH_{vap} .

A partir da Figura 3, o valor da energia molar de vaporização, ΔE_{vap} , advém a partir do valor relativo ao coeficiente angular da reta obtida ao se construir um gráfico na forma $\ln(d\theta/dt)$ vs $1/T$ (Hazra *et al.* 2002), em que

$$k_{vap} = \frac{d\theta}{dt} \quad (1)$$

sendo k_{vap} o coeficiente de evaporação; T, temperatura absoluta; R, a constante dos gases; A, fator pré-exponencial; θ , é a fração evaporada calculada por

$$\theta = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2)$$

O valor da fração evaporada ao longo do tempo advém diretamente da análise térmica (TG), em que m_i e m_f são os valores das massas da amostra no início e no final da análise, enquanto m_t é o valor da massa em determinado t durante o experimento em curso.

Os gráficos $\ln(k_{vap})$ vs. $1/T$ estão apresentados na Figura 4, os quais se comportam como retas (coeficiente de determinação médio igual a 0,998), de onde resulta o valor médio para ΔE_{vap} , 42,11 kJ. mol⁻¹.

Para a obtenção dos valores de ΔH_{vap} , pode-se demonstrar a partir do trabalho de (Price e Hawkins 1998) que

$$\ln(Y_{vap}) = B - \frac{\Delta H_{vap}}{RT} \quad (3)$$

em que

$$Y_{vap} = k_{vap} (m_i - m_f)(T)^{1/2} \quad (4)$$

O valor do calor molar latente de vaporização corresponde ao valor advindo do coeficiente angular da reta obtida ao se construir um gráfico na forma $\ln(Y_{vap})$ vs. $1/T$. Foram construídos os gráficos $\ln(Y_{vap})$ vs. $1/T$, presentes na Figura 5, dos quais foram obtidas retas, em que o valor médio do coeficiente de determinação é igual a 0,998, permitindo obter o valor médio para o calor molar latente de vaporização do óleo essencial de pimenta longa igual a 43,73 kJ mol⁻¹.

Verifica-se que os valores para os coeficientes de correlação para as retas obtidas são superiores a 0,997, válidas para o

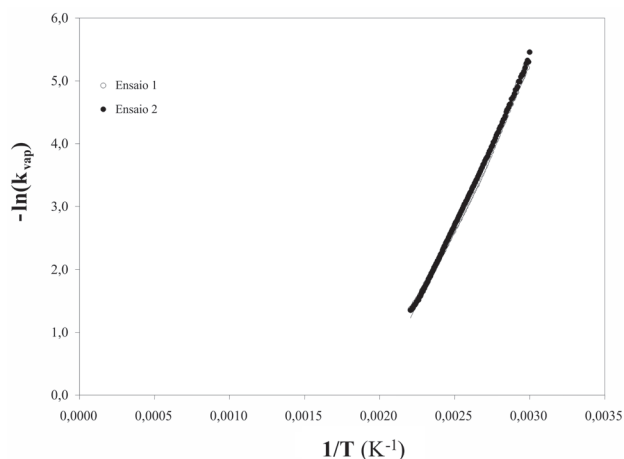


Figura 4 - Obtenção de ΔE_{vap} do óleo essencial de pimenta longa.

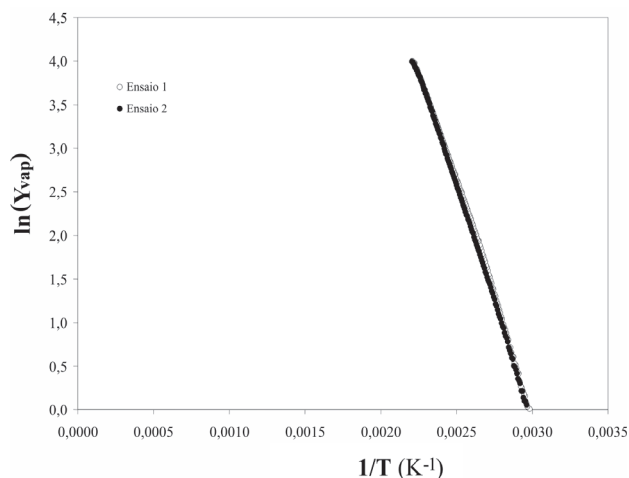


Figura 5 - Obtenção de ΔH_{vap} do óleo essencial de pimenta longa.

intervalo de temperatura entre 60 °C a 182 °C. Tal resultado reflete o bom desempenho da estratégia de cálculo proposto neste trabalho para a obtenção de ΔE_{vap} e ΔH_{vap} . Ressalte-se que os valores das duplicatas de ensaios tanto de ΔE_{vap} quanto de ΔH_{vap} são ligeiramente distintos e apresentam desvio relativo em relação ao valor médio na ordem de 1%. Os valores médios obtidos para ΔE_{vap} e ΔH_{vap} são iguais, respectivamente, a 42,11 kJ mol⁻¹ e 43,73 kJ mol⁻¹. É importante mencionar que não se encontrou na literatura informações a respeito de ΔE_{vap} e ΔH_{vap} para o óleo essencial de pimenta longa.

CONCLUSÕES

A versatilidade de aplicação dos óleos essenciais das diversas espécies que compõem a família *Piperaceae* é comprovada. O próximo passo, necessariamente, está no aproveitamento dos compostos presentes em tais óleos essenciais, principalmente o constituinte principal, como é o caso do safrol, contido no óleo essencial de pimenta longa.

O desafio que surge, a partir de então, é a eleição da técnica de separação mais apropriada, a qual prescindir de modelos termodinâmicos precisos. Para que modelos e descrições de separação possam ser desenvolvidos é fundamental o conhecimento de grandezas termodinâmicas confiáveis. Nesse sentido, a técnica de análise termogravimétrica demonstra-se extremamente útil. A partir de uma proposta de cálculo, foram obtidos, no presente trabalho, valores médio para ΔE_{vap} e ΔH_{vap} iguais, respectivamente, a 42,11 kJ mol⁻¹ e 43,73 kJ mol⁻¹. É importante ressaltar que tais resultados são os primeiros em se tratando de pimenta-longa e mesmo de óleos essenciais da família das *Piperaceae*. Os resultados obtidos, além de serem inéditos, poderão, inclusive, ser de extrema utilidade na obtenção da pressão de vapor do óleo essencial de pimenta longa.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Hazra, A.; Dollimore, D.; Alexander, K. 2002. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 392: 221 - 229.
- Hazra, A.; Alexander, K.; Dollimore, D.; Riga, A. 2004. Characterization of some essential oils and their key components. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75: 317 -330.
- Leiva, R.R.C.; Crnkovic, P.M.; Santos, A.M. 2006. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão em óleos combustíveis. *Química Nova*, 29(5): 940 - 946.
- Nascimento, F.R.; Cardoso, M.G.; Souza, P.E.; Lima, R.K.; Salgado, A.P.S.; Guimarães. 2008. Efeito do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC) e do Emulsificante Tween® 80 sobre o crescimento micelial de *Alternaria alternata* (Fungi: *Hyphomycetes*). *Acta Amazonica*, 38(3): 503 - 508.
- Navickiene, H.M.D.; Alécio, A.C.; Kato, M.J.; Bolzani, V.S.; Young, M.C.M.; Cavalheiro, A.J.; Furlan, M. 2000. Antifungal amides from *Piper hispidum* and *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry*, 55(6): 621-626.
- Price, D.M.; Hawkins, M. 1998. Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 315: 19 - 24.
- Silva, E.C.; Paola, M.V.R. V.; Matos, J.R. 2007. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 43(3): 347 - 356.
- Zacaroni, L.M.; Cardoso, M.G.; Souza P.E.; Pimentel, F.A.; Guimarães, L.G.; Salgado, A.P.P. 2009. Potencial fungitóxico do óleo essencial de *Piper hispidinervium* (pimenta longa) sobre os fungos fitopatogênicos *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum* e *Colletotrichum gloeosporioides*. *Acta Amazonica*, 39(1): 193 - 198.

Recebido em 24/03/2010

Aceito em 05/07/2010