



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA – ITEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA – PRODERNA

ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO
ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI [*Licaria puchury-major* (Mart.)
Kosterm., *Lauraceae*] POR ARRASTE COM VAPOR.

Eduardo de Souza Mafra

2014



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO
ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI [*Licaria puchury-major* (Mart.)
Kosterm., Lauraceae] POR ARRASTE COM VAPOR**

Eduardo de Souza Mafra

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará (PRODERNA/ITEC/UFPA), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Uso e Transformação de Recursos Naturais

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Belém

Abril de 2014

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO
ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm.,
Lauraceae] POR ARRASTE COM VAPOR.**

Eduardo de Souza Mafra

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA, DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ (PRODERNA/ITEC/UFPA), COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



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



Bazílio Frasco Vianez, Dr.
(CPPF/INPA – Membro Externo)



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



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



Prof. Luiz Ferreira de França, Dr.
(FEA/UFPA – Membro)

BELÉM – PARÁ

ABRIL DE 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Mafra, Eduardo de Souza, 1958-

Análise experimental do processo de extração do óleo essencial de puxuri [licaria puchury-major (mart.) kosterm., lauraceae], por arraste com vapor / Eduardo de Souza Mafra. - 2014.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.

1. Extração (Química). 2. Secagem. 3. Essências e óleos essenciais. 4. Puxuri. 5. Engenharia Química. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2842

Dedico esta Tese:

À memória dos meus pais e a dos pais dos meus pais.

Aos meus irmãos e sobrinhos.

À minha mulher e aos nossos filhos.

À memória de um amigo querido, Narciso da Silva Cardoso, cujo chamado e partida se deram de maneira muito repentina não cabendo, feliz ou infelizmente, nenhuma forma de despedida.

Aos trabalhadores deste país, sobretudo àqueles mais humildes, tratados pela elite social, dita intelectual, como “massa de ignóbeis das classes inferiores”, de cuja força de trabalho temos nos valido para galgar degraus cada vez mais altos, mas para os quais, quase sempre, viramos as costas sem dar a eles qualquer importância.

Agradeço:

A DEUS, tambor de todos os ritmos, que permitiu que tudo isso acontecesse;

Aos meus pais **Sebastião** Mafra (*in memoriam*) e **Tereza** de Souza Mafra (*in memoriam*) que souberam honrar como puderam a sua condição de pais;

À minha mulher **Vera Lúcia** Vendramim Mafra e aos nossos filhos **Rafael Max** Vendramim Mafra, **Isadora** Vendramim Mafra e **Victor Hugo** Vendramim Mafra, por terem entendido e aceitado minha ausência compulsória, que me furtou do nosso convívio, cujo reflexo em suas vidas, espero, não tenha causado tanto estrago;

Ao Instituto de Tecnologia Galileo da Amazônia – ITEGAM, onde tudo começou;

À Universidade do Estado do Amazonas (UEA), por permitir-me ausentar de minhas atividades funcionais durante o período de realização deste curso;

À Universidade Federal do Pará (UFPA), pela oportunidade oferecida para a realização deste curso;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), por ter concedido a mim aporte financeiro na forma de bolsas de estudos, pelo Programa RH-Doutorado, sem o qual muito mais laboriosa teria sido essa jornada;

Ao Professor Dr. **Lênio José Guerreiro de Faria**, pela dedicação na orientação e mais do que isso, pela amizade ao longo de todos esses anos de trabalho;

Aos integrantes da Banca Examinadora pelo desprendimento em participar da avaliação deste trabalho, em particular à Professora Dra. **Cristiane Maria da Costa Leal**, sempre disposta a nos auxiliar em qualquer tempo;

Ao Professor Dr. **Davi do Socorro Barros Brasil** pela orientação do Trabalho de Final de Curso da Acadêmica Monique Matias de Souza, que trata do aproveitamento dos resíduos da extração do óleo de puxuri, cujos resultados constam desta Tese;

À Professora Dra. **Eloísa Helena Aguiar Andrade** pela análise cromatográfica do óleo essencial de puxuri e pela participação na Banca de Examinadores do meu Exame de Qualificação;

Ao Dr. **Carlos Cleomir Pinheiro**, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) pela participação na Banca de Examinadores do meu Exame de Qualificação;

Ao Técnico do Laboratório de Botânica Florestal, Engenheiro **Manoel Roberto Pereira Viana**, da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Amazonas (FCA/UFAM) pelos cortes histológicos e análise das características anatômicas das folhas e sementes de puxuri;

Ao Pesquisador **Jorge Alves Freitas**, do INPA, pela preparação de lâminas permanentes dos ramos de puxuri;

A Professora e Pesquisadora **Eunice Gonçalves Macedo**, do Departamento de Botânica do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) pela confecção de lâminas permanentes de sementes de puxuri;

A Professora Dra. **Gilmara de Nazaré Tavares Bastos** do Instituto de Ciências Biológicas da UFPA, pela análise da toxicidade do óleo essencial de puxuri;

Aos Professores Doutores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA): **André Mesquita, Célio Augusto Gomes de Souza, Cláudio Blanco, Emanuel Negrão Macedo, João Nazareno Nonato Quaresma, Lênio José Guerreiro de Faria e Wilson Negrão**, pelos ensinamentos e compartilhamento do conhecimento;

Ao Professor Dr. **Luís Antônio de Araújo Pinto**, Coordenador do Curso de Engenharia Florestal da Universidade do Estado do Amazonas, pela amizade e pelo incentivo proporcionado para a conclusão deste curso;

Aos borbenses: **Carlão** do INCRA (Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária), **Manoel Barbado, Guilherme Buzaglo, Josias** do IDAM (Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas) e **Laércio**, pelo apoio valioso na aquisição do puxuri;

Ao **Antônio Mota**, do IDAM do Município de Santa Izabel do Rio Negro, pelo apoio dado a minha excursão para coleta de puxuri e ao indígena **Felipe**, guia natural que conhece como a palma de sua mão a região do rio Jurubaxi e igarapé do Bafuana, no alto Rio Negro, indicado, também, para a coleta do puxuri;

Às pessoas com as quais convivi nesse período de Doutorado entre Manaus e Belém: Antônio de Lima **Mesquita**, **Ariane** Katharine dos Santos, **Cleonor** Crescêncio das Neves, **Daniela** Lira Santana, **Danila** Vulcão, **Dílson** Cardoso, **Elias** Santos Jr., **Elza** Brandão Santana, **Érika** Milene Pinto de Sousa, Edmilson **Urtiga**, **Elisângela** Lima Andrade, **Etianne** Monteiro Braga, **Ferdinando** Silva, **Gerson** da Silva Oliveira, **Genilda** Amaral, **Gisele** Luciana Machado Domont, **Halene** Elensieva Queiroz Moraes, **Horácio** Mourão, **Isabela** Melo, **Jandecy** Cabral Leite, João **Bosco** Soares, **Joyce** Kelly do Rosário da Silva, **Juliana** Silva, **Lênio** José Guerreiro de Faria Jr., **Lidiane** Diniz do Nascimento, **Lorena** Gomes Corumbá Cacula, **Madalena** Serrão, **Maria** da Costa Valente, **Marinilson** Rodrigues, **Mário** Barreto, **Marta** Lima, **Matheus** Furtado, **Narciso** da Silva Cardoso (*in memoriam*), **Nathalie** Azevedo Turiel, **Rafaela** Pinheiro, **Rui** Nelson Otoni Magno e as crianças **João Felipe** Faria e **Pedro Henrique** Faria, pelas histórias contadas e por outras tantas vividas.

“Não faças aos outros o que não queres que te façam a ti. Eis toda a lei, o resto são apenas comentários.”

(Falas do povo)

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO
ESSENCIAL DE PUXURI [*Licaria puchury-major* (Mart.) Kosterm., *Lauraceae*]
POR ARRASTE COM VAPOR.**

Eduardo de Souza Mafra

Abril/2014

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Analisa-se experimentalmente o processo de extração do óleo essencial de sementes e de partes aéreas de puxuri por arraste com vapor. O puxuri [*Licaria puchury-major* (Mart.) Kosterm., *Lauraceae*], é uma espécie florestal da Amazônia com grande potencial para a indústria de bio-produtos (fármacos, cosméticos, alimentos e praguicida natural) devido à presença de safrol no seu óleo essencial. Realiza-se neste trabalho um estudo anatômico e de caracterização física e química das partes da planta utilizadas para a extração do óleo. Estuda-se a cinética da secagem de sementes, ramos finos e folhas de puxuri e quantifica-se a influência da secagem convectiva em leito fixo nos teores de safrol e no conteúdo de umidade final. Por meio de experimentos estatisticamente planejados, identificam-se os níveis das variáveis de processo: teor de umidade, tempo de extração e granulometria das amostras de sementes de puxuri, que otimizam simultaneamente as respostas: rendimento em óleo essencial e teor de safrol, seu componente majoritário, dentro do domínio experimental adotado e confiança de 90% ($\alpha = 0,10$), no processo de extração do óleo essencial por arraste com vapor. Analisa-se quimicamente o óleo essencial de puxuri por CG-MS e identifica-se a composição química em termos de seus constituintes majoritários. Utilizando-se o método de aproximação gravimétrica estático com soluções concentradas, são obtidas isotermas de dessecção para sementes de puxuri em pó, a 15, 25 e 35°C. Aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico, ajusta-se muito bem o modelo de GAB, sendo estimados os calores de sorção líquidos e integrais, além dos teores de umidade de equilíbrio na monocamada e demais constantes da equação. Constata-se baixa toxicidade do óleo essencial de puxuri e que o resíduo sólido da extração pode ser utilizado como material saponificável para a produção de sabões transparentes a frio.

PALAVRAS-CHAVE: Licaria, puxuri, extração por arraste com vapor, óleo essencial, safrol, cinética de secagem, dessecção, otimização de processos.

Abstract of Thesis presented to the PRODERNA/UFPA as part of the requirements for obtaining the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D. Eng.)

**EXPERIMENTAL ANALYSIS OF EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL OF
PUXURI [*Licaria puchury-major* (Mart.) Kosterm., *Lauraceae*]
FOR DRAG WITH STEAM.**

Eduardo de Souza Mafra

April/2014

Advisor: Lênio José Guerreiro de Faria

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

Analyse experimentally the extraction process of the essential oil of seeds and aerial parts of puxuri for drag with steam. The puxuri, [*Licaria puchury-major* (Mart.)] Kosterm., *Lauraceae*, is a species of the Amazon forest with great potential for the Bioproducts Industry (pharmaceuticals, cosmetics, food and natural pesticide) due to the presence of safrole in its essential oil. This work is an anatomical study and physical and chemical characterization of plant parts used for oil extraction. Studying the kinetics of drying of seeds, thin branches and leaves of puxuri and quantifies the influence of convective drying in fixed bed in safrole content and moisture content. Through statistically designed experiments, identify levels of process variables: moisture content, particle size and extraction time of samples of seed of puxuri, that optimize both answers the responses: in essential oil yield and content of safrole, its major component, within the experimental domain adopted and 90% confidence ($\alpha = 0.10$) in the extraction process of the essential oil by steam drag. Chemically analyzed the essential oil of puxuri by GC-MS and identifies the chemical composition in terms of their senior constituents. Using the gravimetric approximation method static with concentrated solutions, desorption isotherms are obtained for puxuri seeds powder, in temperatures 15, 25 and 35°C. The experimental data hygroscopic equilibrium, fits very well the GAB model, being estimated the heats of sorption liquid and integrals, in addition to the equilibrium moisture content in monolayer and other constants in the equation. Noted low toxicity of essential oil of puxuri and the solid residue of extraction can be used as material for the production of saponifiable transparent soaps to cold.

KEYWORDS: Licaria, puxuri, drag extraction with steam, essential oil, safrole, drying kinetics, desorption, optimization of process.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	6
2.1 GERAL	6
2.2 ESPECÍFICOS	6
CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA	8
3.1 PLANTAS AROMÁTICAS	8
3.1.1 Definição	8
3.2 ÓLEOS ESSENCIAIS	9
3.2.1 Definição	9
3.2.2 Características gerais	10
3.2.3 Composição química	10
3.2.3.1 Fenilpropanoides	11
3.2.3.2 Terpenoides	11
3.2.4 Localização na planta	12
3.2.5 Usos e aplicações	13
3.2.6 Mercado	14
3.2.7 Métodos de extração	15
3.2.7.1 Arraste com vapor	16
3.2.8 Análise química do óleo essencial	16
3.3 DESCRIÇÃO BOTÂNICA E CARACTERÍSTICAS DA FAMÍLIA LAURACEAE	18
3.3.1 Características gerais	19
3.3.2 O gênero Licaria	20
3.3.3 Taxonomia	21
3.3.4 A espécie puxuri [<i>Licaria puchury-major</i> (Mart.), Kosterm., Lauraceae]	21
3.3.4.1 Utilização	22
3.3.4.2 Composição química do óleo essencial de puxuri	23
3.3.4.2.1 Safrol	23
3.3.5 Estados da arte sobre estudos realizados com <i>Licaria puchury-major</i>	26
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E CENTESIMAL DE SEMENTES DE PU-	

XURI	31
3.4.1 Caracterização física	31
3.4.2 Composição centesimal	31
3.5 O PROCESSO DE SECAGEM	32
3.5.1 Considerações gerais sobre secagem	32
3.5.2 Importância da secagem	32
3.5.3 Conceitos e definições	33
3.5.3.1 Secagem	33
3.5.3.2 Tipos de água nos biomateriais ou bioprodutos	34
3.5.4 Teoria da secagem	36
3.5.5 Cinética de secagem	37
3.5.6 Curvas de secagem	38
3.5.6.1 Curva típica de secagem convectiva	39
3.5.6.2 Curva de fluxo de secagem	39
3.5.7 Secagem de plantas aromáticas	41
3.5.8 Modelos matemáticos de secagem	43
3.5.9 Estado da arte da secagem de biomateriais e bioprodutos	44
3.6 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DOS BIOMATERIAIS E BIO- PRODUTOS	48
3.6.1 Umidade de equilíbrio higroscópico	48
3.6.2 Atividade de água (aw)	49
3.6.3 Sorção de umidade/Isotermas de sorção	49
3.6.4 Tipos de isotermas de sorção	50
3.6.5 Métodos para a determinação da umidade de equilíbrio	52
3.6.5.1 Método estático	52
3.6.5.2 Método dinâmico	53
3.6.6 Descrição matemática de isotermas de sorção	53
3.6.6.1 Modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer)	55
3.6.7 Propriedades termodinâmicas de sorção	57
3.6.7.1 Calor diferencial de sorção	57
3.6.7.2 Calor de adsorção	58
3.6.7.3 Calor isostérico de sorção	59
3.6.8 Estado da arte do estudo da higroscopicidade de biomateriais ou bio-	

produtos	60
3.7 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	63
3.7.1 Introdução	63
3.7.2 Planejamento estatístico de experimentos	65
3.7.2.1 Princípios para um planejamento estatístico de experimentos	65
3.7.2.2 Etapas do planejamento experimental e análise dos resultados	66
3.7.2.3 Técnicas de planejamentos experimentais e otimização	68
3.7.2.3.1 Planejamento Box-Behnken (PBB)	70
3.7.2.3.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)	73
3.8 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI ..	78
3.8.1 Plantas com atividades citotóxicas	78
3.8.2 Conceitos e definições	80
3.8.3 Classes de toxicidade	81
3.8.3.1 Segundo o tempo de resposta	81
3.8.3.2 Segundo a severidade	81
3.8.4 Métodos para determinar a avaliação da atividade citotóxica	83
3.8.4.1 Atividade <i>in vivo</i> frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	84
3.8.4.2 Atividade <i>in vivo</i> frente ao teste de hemólise	84
3.8.4.2.1 Hemólise	84
3.8.4.2.2 Eritrócitos	85
3.8.4.2.3 Hemoglobina	85
3.8.4.2.4 Fragilidade osmótica	86
3.8.4.2.5 Mecanismos da hemólise	88
3.8.4.2.6 Mecanismo de desnaturação da hemoglobina	89
3.8.5 Estado da arte sobre ensaios de toxicidade de extratos de plantas	90
3.9 UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS SEMENTES PARA A PRODUÇÃO DE SABÃO	93
3.9.1 Histórico sobre a produção de sabão	93
3.9.2 Conceitos e definições	94
3.9.2.1 Sabão	94
3.9.2.2 Reação de saponificação	95
3.9.2.3 Propriedades características de um sabão comum	96

3.9.2.3.1 Índice de saponificação (IS)	97
3.9.2.3.2 Índice de peróxido (IP)	97
3.9.2.3.3 Índice de acidez (IA)	97
3.9.2.3.4 Índice de iodo (I)	98
3.9.2.3.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)	97
3.9.2.3.6 Alcalinidade livre	98
3.9.2.3.7 Insolúveis em álcool	99
3.9.2.3.8 Insolúveis em água	99
3.9.2.3.9 Rachaduras ou fissuras	100
3.9.3 Produção de sabão a frio em escala de laboratório	100
CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS	101
4.1 MATÉRIA-PRIMA	101
4.1.1 Procedência e acondicionamento	101
4.1.2 Anatomia das sementes, dos ramos finos e das folhas de puxuri	105
4.1.3 Caracterização física das sementes de puxuri	106
4.1.3.1 Dimensões e massa individual das sementes de puxuri e quantidade de sementes por quilograma	106
4.1.3.2 Massa específica real ou absoluta e aparente	107
4.1.3.2.1 Massa específica real ou absoluta	107
a) Deslocamento de água usando provetas como recipiente	107
b) Por picnometria de comparação	107
4.1.3.2.2 Massa específica aparente pelo método hidrostático (MH)	109
4.1.3.3 Porosidade	111
4.1.3.4 Esfericidade	111
4.1.3.5 Ângulo de repouso	111
4.1.4 Composição centesimal	112
4.1.4.1 Teor de Umidade	112
4.1.4.2 Teor de Proteínas	113
4.1.4.3 Teor de Cinzas	113
4.1.4.4 Teor de Lipídios	113
4.2 ENSAIOS DE SECAGEM	113
4.2.1 Cinética de secagem das folhas de puxuri	113
4.2.1.1 Curvas de secagem	114

4.2.1.2 Modelos matemáticos de cinética de secagem	115
4.2.1.3 Curvas de fluxo de secagem	115
4.2.2 Secagem das sementes de puxuri	116
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	117
4.4 EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR	119
4.4.1 Descrição da extração de óleo de puxuri por arraste com vapor	119
4.4.2 Análise química do óleo essencial de puxuri	122
4.4.2.1 Equipamentos e condições	122
4.4.2.1.1 Análise quantitativa	122
4.4.2.1.2 Análise qualitativa	123
4.4.2.2 Identificação dos constituintes químicos	123
4.5 EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS E DE RAMOS FI- NOS DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR	123
4.5.1 Condições de extração	124
4.5.2 Teores de umidade das folhas e dos ramos finos	124
4.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE PUXURI	124
4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI	126
4.7.1 Determinação da massa específica	126
4.7.2 Determinação da viscosidade	127
4.7.3 Determinação da cor	128
4.8 EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DA SEMENTE DE PUXURI EM PÓ COM BASE EM SUAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO	129
4.8.1 Ajuste dos pontos experimentais ao modelo matemático de GAB	133
4.8.2 Calor isostérico de sorção	133
4.9 ESTUDO DA TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI FRENTE AO TESTE DE HEMÓLISE	134
4.9.1 Os animais	134
4.9.2 Soluções utilizadas	135
4.9.3 Determinação da atividade hemolítica	135
4.9.3.1 Metodologia	135
4.9.3.2 Plaqueamento	136

4.10 PRODUÇÃO DE SABÃO A PARTIR DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI	137
4.10.1 Matéria-prima	137
4.10.2 Parâmetros relacionados à utilização de óleos e gorduras na indústria de sabões (índices qualitativos)	138
4.10.2.1 Índice de Saponificação (IS)	138
4.10.2.2 Índice de peróxido (IP)	139
4.10.2.3 Índice de acidez (A)	139
4.10.2.4 Índice de Iodo (I)	139
4.10.2.5 Índices de INS e SR	140
4.10.3 Procedimentos para a confecção do sabão	141
4.10.3.1 Tratamento da matéria-prima	141
4.10.3.2 Formulação do sabão	141
4.10.4 Caracterização do sabão produzido	142
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
5.1 RESULTADOS DA ANATOMIA DAS SEMENTES, DAS FOLHAS E DOS RAMOS FINOS DE PUXURI	144
5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E CENTESIMAL DAS SEMENTES DE PUXURI	146
5.3 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR	147
5.3.1 Efeito das variáveis de entrada na resposta RD	148
5.3.1.1 Efeitos das variáveis para RD	148
5.3.1.2 Efeitos principais, quadráticos e de interação e coeficientes do modelo proposto	148
5.3.1.3 Diagrama de Pareto	149
5.3.1.4 Análise de variância (ANOVA)	150
5.3.1.5 Modelo de segunda ordem proposto para a resposta RD	151
5.3.1.6 Qualidade do modelo proposto para RD	151
5.3.1.7 Análise dos resíduos	151
5.3.1.8 Análise da superfície de resposta e contornos	153
5.3.2 Efeito das variáveis de entrada na resposta SAF	153
5.3.2.1 Efeitos das variáveis para SAF	153

5.3.2.2	Análise de variância (ANOVA)	154
5.3.2.3	Diagrama de Pareto para a resposta SAF	156
5.3.2.4	Modelo estatístico proposto para a resposta SAF	156
5.3.2.5	Qualidade do modelo proposto para SAF	156
5.3.2.6	Análise dos resíduos para a resposta SAF	156
5.3.2.7	Análise da superfície de resposta e contornos para SAF	158
5.3.3	Otimização via função desejabilidade global	158
5.4	RESULTADOS DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DAS SEMENTES DE PUXURI EM PÓ COM BASE EM SUAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO	161
5.4.1	Resultados do modelo GAB ajustado	165
5.4.2	Resultados do calor isostérico na dessorção de sementes de puxuri em pó	167
5.5	RESULTADOS DA SECAGEM CONVECTIVA DE FOLHAS DE PUXU- RI EM SECADOR DE BANDEJAS	168
5.6	RESULTADOS DA SECAGEM CONVECTIVA DE SEMENTES DE PUXURI EM SECADOR DE BANDEJAS	171
5.7	RESULTADOS DO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ES- SENCIAL DE FOLHAS E DE RAMOS FINOS DE PUXURI	179
5.7.1	Teor de umidade do material	179
5.7.2	Rendimento em óleo	179
5.8	RESULTADOS DA CARACTERIAÇÃO FÍSICA E DA ANÁLISE QUI- MICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI	181
5.8.1	Caracterização física do óleo essencial de puxuri	181
5.8.1.1	Viscosidade cinemática	181
5.8.1.2	Massa específica, parâmetros de cor e índice de refração	183
5.8.2	Análise química do óleo essencial de puxuri	185
5.9	RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CITOTÓXICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI FRENTE AO TESTE DE AÇÃO HEMOLI- TICA	190
5.10	RESULTADOS DA UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR NA FABRICAÇÃO DE SABÃO	191

5.10.1	Rendimento do resíduo gorduroso de puxuri	191
5.10.2	Características do produto final	192
	CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	193
6.1	CONCLUSÕES	193
6.2	SUGESTÕES	195
	REFERÊNCIAS	196
	APÊNDICES	222

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Desenho de um equipamento de extração de óleos essenciais por arraste com vapor em escala piloto	17
Figura 3.2 – Desenho representativo da fórmula molecular do safrol	24
Figura 3.3 – Desenhos representativos dos derivados do safrol	24
Figura 3.4 – Cromatograma do óleo essencial das sementes de puxuri em sistema CG/MS	26
Figura 3.5 – Esquema simplificado do processo de secagem	34
Figura 3.6 – Curva típica de secagem convectiva	40
Figura 3.7 – Curva de fluxo de secagem	40
Figura 3.8 – Isoterma de sorção típica para biomateriais ou bioprodutos	50
Figura 3.9 – Tipos de isotermas de sorção de bioprodutos ou biomateriais	51
Figura 3.10 – Esquema geral de um processo de transformação	64
Figura 3.11 – Um cubo que consiste de um ponto central e os pontos médios de suas arestas	70
Figura 3.12 – Planejamento fatorial de 2ª ordem emblocados ortogonalmente	70
Figura 3.13 – Projeto de Blocos Incompletos Balanceados para 4 variáveis em 6 Blocos	72
Figura 3.14 – Gráfico de Superfície de Resposta de um modelo ajustado no qual os pontos plotados representam pares de respostas observadas (y) para cada cada um dos três níveis quantitativos do fator (x)	77
Figura 3.15 – Gráfico da Superfície de Resposta (A) e Gráfico da Curva de Contorno (B) na determinação de ácido fólico (AF) em função do volume de ácido tricloroacético (TCA) e peso da amostra	78
Figura 3.16 – Demonstração da ocorrência de hemólise	85
Figura 3.17 – Hemoglobina transportando oxigênio no sangue	86
Figura 3.18 – Representação esquemática da membrana de um eritrócito	87
Figura 3.19 – Mudanças conformacionais induzidas na hemoglobina pela ligação com o oxigênio. Em (A) é a oxiemoglobina e em (B) é a desoxiemoglobina. As subunidades α estão ilustradas de branco e azul-claro; as subunidades β estão mostradas de diferentes tons de púrpura e o grupo heme, colorido de vermelho	90
Figura 3.20 – Esquema do fenômeno de oxidação e degradação da hemoglobina.	

O primeiro produto de reação em meio aquoso e pH neutro é a metemoglobina, que pode se transformar em hemicromogênio reversível, o qual se não sofrer redução se converterá em hemicromogênio irreversível com conseqüente precipitação	91
Figura 3.21 – Reação de saponificação utilizando hidróxido de sódio como base inorgânica	95
Figura 3.22 – Molécula de um sabão (laurato de sódio) de fórmula estrutural mínima $C_{12}H_{23}O_2Na$	96
Figura 3.23 – Fluxograma do processo simplificado industrial de fabricação de sabão	96
Figura 3.24 – Espectro RMN de H^1 genérico de um óleo vegetal. A inserção mostra os sinais dos prótons H^1 da metila do ácido linolênico em 0,98ppm (sinal em b)	99
Figura 4.1 – Mapa de localização do município de Borba e indicação do local de coleta de folhas e ramos finos	102
Figura 4.2 – Vista parcial do igarapé do querosene (as setas indicam indivíduos de puxuri)	102
Figura 4.3 – Vista parcial do Igarapé do puxurizal	102
Figura 4.4 – Exsicata de folhas de puxuri registrada no herbário da Embrapa Amazônia Ocidental	103
Figura 4.5 – Aspectos gerais do puxuri: A) Ramos e folhas do puxuri; B) Fruto isolado de puxuri (no detalhe) preso à cúpula com a qual se prende ao galho; C) Semente inteira e aspectos internos do fruto de puxuri; D) Fruto do puxuri mostrando as fendas naturais na casca verde (epicarpo e mesocarpo) ao centro, e a semente aparente; E) Semente do puxuri em processo de fendilhamento natural que resulta em dois cotilédones, F) Sementes moqueadas de puxuri prontas para serem comercializadas	104
Figura 4.6 – Moqueamento das sementes de puxuri <i>in natura</i>	105
Figura 4.7 – Dimensões (comprimento, largura e espessura) da semente de puxuri	107
Figura 4.8 – Aparato usado para determinar a densidade das sementes de puxuri pelo método do deslocamento de líquidos	109
Figura 4.9 – Aparato usado para determinar a massa específica absoluta das se-	

mentes de puxuri por picnometria de comparação	109
Figura 4.10 – Aparato usado para determinar o volume das sementes pelo Método Hidrostático usando água destilada como líquido mostrando as sementes antes da submersão	110
Figura 4.11 – Aparato usado para determinar o volume das sementes pelo Método Hidrostático mostrando as sementes submersas	110
Figura 4.12 – Desenho de um elipsoide triaxial e seus eixos principais	111
Figura 4.13 – Aparato usado para determinar o ângulo de repouso das sementes de puxuri	112
Figura 4.14 – Amostras de folhas para o ensaio de cinética de secagem	114
Figura 4.15 – Desenho esquemático mostrando a disposição das bandejas na estufa para o ensaio de cinética de secagem de folhas de puxuri	114
Figura 4.16 – Sementes inteiras de puxuri para serem secadas em secador de bandejas	116
Figura 4.17 – Moinho utilizado para triturar as sementes	117
Figura 4.18 – Moinho de martelo utilizado para reduzir as dimensões do material de estudo (sementes, folhas e ramos finos)	118
Figura 4.19 – Série de peneiras redondas Tyler e agitador mecânico de peneiras marca PRODUTEST de ½ HP, 60 ciclos	118
Figura 4.20 – Aparato usado para extração de óleo essencial por arraste com vapor desenvolvido por Faria e Faria Junior (2008)	119
Figura 4.21 – Desenho esquemático do sistema de extração por arraste com vapor desenvolvido por Faria Junior	119
Figura 4.22 – Detalhe do óleo (círculo vermelho) durante a extração antes de precipitar	121
Figura 4.23 – Fluxograma do processo de extração de óleo essencial de puxuri por arraste com vapor	122
Figura 4.24 – Cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama para quantificar o óleo essencial (A); Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massa para qualificar o óleo essencial (B)	124
Figura 4.25 – Extrator de óleos essenciais por arraste com vapor e água marca Linax	125
Figura 4.26 – Desenho esquemático do procedimento experimental utilizado na	

extração do óleo essencial por arraste com vapor e água	125
Figura 4.27 – Amostras utilizadas para a determinação da massa específica do óleo essencial de puxuri	126
Figura 4.28 – Viscosímetro de Cannon-Fenske de capilar nº 100	127
Figura 4.29 – Estação de medição de viscosidade com duas unidades de viscosímetros e controlador de temperatura de imersão	127
Figura 4.30 – Colorímetro usado para identificar a cor do óleo essencial de puxuri	128
Figura 4.31 – Recipiente de polietileno (1); suporte de plástico (2) e frasco de vidro contendo solução salina saturada	130
Figura 4.32 – Desenho esquemático do aparato usado para obtenção de ambientes com diferentes umidades de equilíbrio	130
Figura 4.33 – Frasco de vidro com solução salina saturada contendo o recipiente de polietileno com a amostra de semente de puxuri em pó	130
Figura 4.34 – Amostras colocadas em câmara de climatização estufa BOD	131
Figura 4.35 – Amostras colocadas em estufa de secagem e esterilização para a obtenção da massa de sólido seco	132
Figura 4.36 – Balança analítica para o acompanhamento da perda de umidade das amostras e obtenção da massa de sólido seco	132
Figura 4.37 – Exemplares de camundongos (<i>Mus musculus</i> Swiss) semelhantes aos utilizados no teste de hemólise	134
Figura 4.38 – Modelo de placa de 96 cavidades (poços) semelhante àquela utilizada no ensaio de atividade hemolítica	136
Figura 4.39 – Desenho esquemático mostrando a disposição das soluções e dos elementos de controle (positivos e negativos) nos poços	136
Figura 4.40 – Fluxograma do processo de formulação de sabão a frio a partir da mistura de três matérias graxas	142
Figura 5.1 – Microfotografias de cortes de elementos e estruturas anatômicas do puxuri [<i>Licaria puchury-major</i> (Mart.), Kosterm., <i>Lauraceae</i>]. A – Corte longitudinal tangencial do ramo. B – Corte longitudinal radial do ramo. C – Vista geral do corte transversal da lâmina foliar. D – Detalhe da célula de óleo na região do parênquima paliádico. E – Detalhe de célula oleífera na região do parênquima lacunoso. F – Corte transversal da amêndoa, células oleíferas (re-	

giões mais claras). G – Corte transversal da amêndoa (regiões mais escuras podem indicar mais de um tipo de célula secretora). As setas indicam a presença de células oleíferas	145
Figura 5.2 – Gráfico de barras ou Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta RD	149
Figura 5.3 – Gráfico de resíduos versus valores observados para RD	152
Figura 5.4 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para RD	152
Figura 5.5 – Gráfico de superfície de resposta para RD ($X_3 = 1$)	154
Figura 5.6 – Gráfico de contornos para RD ($X_3 = 1$)	154
Figura 5.7 – Gráfico de superfície de resposta para RD ($X_1 = 0$)	154
Figura 5.8 – Gráfico de contornos para a resposta RD ($X_1 = 0$)	154
Figura 5.9 – Gráfico de barras ou Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta SAF	156
Figura 5.10 – Gráfico de resíduos versus ordem dos valores observados para a resposta SAF	157
Figura 5.11 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta SAF	158
Figura 5.12 – Superfície de Resposta para a resposta SAF ($X_3 = 1$)	159
Figura 5.13 – Contornos para resposta SAF ($X_3 = 1$)	159
Figura 5.14 – Função desejabilidade para as respostas RD e SAF	160
Figura 5.15 – Isoterma de dessorção de sementes de puxuri em pó a 15°C	162
Figura 5.16 – Isoterma de dessorção de sementes de puxuri em pó a 25°C	162
Figura 5.17 – Isoterma de dessorção de sementes de puxuri em pó a 35°C	163
Figura 5.18 – Efeito da temperatura na dessorção de sementes de puxuri em pó	165
Figura 5.19 – Isósteres obtidos da relação de Clausius-Clapeyron entre a_w e T para sementes de puxuri em pó	167
Figura 5.20 – Variação do calor isostérico integral de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio	168
Figura 5.21 – Curva de secagem das folhas de puxuri em secador de bandejas com temperatura de 60°C (• pontos experimentais, — modelo)	169
Figura 5.22 – Fluxo de secagem de folhas de puxuri em secador de bandejas a 60°C em função do tempo	170

Figura 5.23 – Fluxo médio adimensional de secagem de folhas de puxuri em secador de bandejas a 60°C em função do teor de umidade	171
Figura 5.24 – Análise de resíduos: (A) Distribuição; (B) Teste de normalidade	172
Figura 5.25 – Curva de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50°C (• pontos experimentais, — modelo)	173
Figura 5.26 – Curva de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 70°C (• pontos experimentais, — modelo)	173
Figura 5.27 – Curva de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 90°C (• pontos experimentais, — modelo)	174
Figura 5.28 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade secadas em secador de bandejas a 50°C	174
Figura 5.29 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade secadas em secador de bandejas a 70°C	175
Figura 5.30 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade, secadas em secador de bandejas a 90°C	175
Figura 5.31 – Curvas de fluxo de secagem adimensionais de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do teor de umidade médio	176
Figura 5.32 – Curvas de fluxo de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do teor de umidade médio ..	176
Figura 5.33 – Curvas de fluxo de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas nas temperaturas de 50, 70 e 90°C	177
Figura 5.34 – Curvas de fluxo de secagem adimensionais de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do tempo	177
Figura 5.35 – Análise de resíduos: A, C e E: distribuição de resíduos a 50, 70 e 90°C, respectivamente; B, D e F: teste de normalidade dos resíduos a 50, 70 e 90°C, respectivamente	178
Figura 5.36 – Ajuste do modelo proposto para a viscosidade do óleo de semente de puxuri	182
Figura 5.37 – Sólido de Hunter & Harold (1987) – Sistema CIEL*a*b	184
Figura 5.38 – Cromatograma do óleo essencial de sementes de puxuri extraído por arraste com vapor (Tabela 5.22, corrida 1)	188
Figura 5.39 – Cromatograma do óleo essencial de ramos finos de puxuri extraído	

do extraído por arraste com vapor (Tabela 5.23, corrida 5)	189
Figura 5.40 – Cromatograma do óleo essencial de folhas de puxuri extraído por arraste com vapor (Tabela 5. 24, corrida 3)	189
Figura 5.41 – Cromatograma do óleo essencial de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 90°C e extraído por arraste com vapor e água	190
Figura 5.42 – Resultados do teste de toxicidade frente à atividade hemolítica .	191
Figura 5.43 – Amostra do sabão produzido com a mistura do material graxo do resíduo da extração do óleo essencial de puxuri, óleo de babaçu e óleo residual de fritura	192

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais óleos essenciais no mercado mundial	15
Tabela 3.2 – Algumas propriedades do safrol	25
Tabela 3.3 – Identificação dos componentes do óleo essencial de puxuri	25
Tabela 3.4 – Estudos realizados com a espécie <i>Licaria puchury-major</i>	29
Tabela 3.5 – Substâncias químicas existentes em <i>Licaria puchury-major</i>	30
Tabela 3.6 – Modelos matemáticos para ajuste de curvas de secagem	45
Tabela 3.7 – Modelos matemáticos para ajustes de isotermas de sorção	54
Tabela 3.8 – Planejamento de experimento de três níveis	72
Tabela 3.9 – Matriz de planejamento de Box-Behnken ordem padronizada	73
Tabela 4.1 – Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso	112
Tabela 4.2 – Massa e dimensões das bandejas utilizadas na secagem de folhas de puxuri	114
Tabela 4.3 – Variáveis de entrada e seus valores codificados	117
Tabela 4.4 – Matriz de experimento de Box-Behnken com variáveis codificadas	117
Tabela 4.5 – Especificações do sistema de extração de óleos essenciais por arraste com vapor	121
Tabela 4.6 – Umidades relativas produzidas com o uso de soluções saturadas ..	129
Tabela 5.1 – Caracterização física das sementes de puxuri	146
Tabela 5.2 – Composição centesimal das sementes de puxuri	146
Tabela 5.3 – Delineamento Fatorial de Box-Behnken na forma padronizada e ordem de execução, as variáveis independentes originais e codificadas e as respostas rendimento de óleo essencial (RD) e de safrol (SAF)	147
Tabela 5.4 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta RD	149
Tabela 5.5 – ANOVA para resposta RD	150
Tabela 5.6 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta SAF	155
Tabela 5.7 – ANOVA para resposta SAF	155
Tabela 5.8 – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade	159
Tabela 5.9 – Dessorção de umidade de sementes de puxuri em pó em função da temperatura	161

Tabela 5.10 – Comportamento higroscópico das sementes de puxuri em pó em função da temperatura e umidade	164
Tabela 5.11 – Constantes características e pressupostos estatísticos do ajuste do modelo GAB para sementes de puxuri em pó	166
Tabela 5.12 – Parâmetros termodinâmicos do modelo GAB para sementes de puxuri em pó	166
Tabela 5.13 – Ajuste do Modelo de Midilli <i>et al.</i> (2002) para a secagem de folhas a 60°C	169
Tabela 5.14 – Parâmetros de ajuste do modelo Dois Termos (Henderson, 1974) para a secagem de sementes em diferentes valores de temperatura	173
Tabela 5.15 – Teores de umidade de ramos e folhas de puxuri	179
Tabela 5.16 – Rendimento em óleo essencial extraído de folhas e de ramos finos de puxuri	180
Tabela 5.17 – Dados da análise da viscosidade do óleo essencial de puxuri	180
Tabela 5.18 – Constantes e estatísticas da Equação 5.7	182
Tabela 5.19 – Viscosidades observadas e preditas do óleo de puxuri	183
Tabela 5.20 – Propriedades físicas do óleo essencial de puxuri	183
Tabela 5.21 – Características físicas de óleos essenciais de lauráceas encontrados na literatura	184
Tabela 5.22 – Componentes majoritários do óleo essencial de sementes de puxuri obtido por arraste com vapor das 15 corridas experimentais analisados por CG/MS	187
Tabela 5.23 – Componentes majoritários do óleo essencial das partes aéreas (ramos finos e folhas) de puxuri extraído por arraste com vapor	187
Tabela 5.24 – Componentes do óleo essencial de puxuri analisado por CG/MS extraído de sementes inteiras após terem sido secadas e moídas.....	188
Tabela 5.25 – Valores dos índices de saponificação, iodo e acidez das matérias graxas utilizadas na produção sabão	191

NOMENCLATURA

A	Área efetiva de secagem
A	Índice de acidez (Equação 4.13)
ANOVA	Análise de variância
a, b, c	Constantes empíricas
aw	Atividade de água
B	Teste em branco
B ₁ , B ₂ e B ₃	Identificação das bandejas usadas na secagem das amostras
bu	Base úmida
bs	Base seca
C	Constante de Guggenheim
CG	Cromatografia de fase gasosa
CEPAE/UFPA	Comissão de Ética em Pesquisa com Animais de Experimentação da Universidade Federal do Pará
CESIT	Centro de Estudos Superiores de Itacoatiara
C ₀	Número de pontos centrais (Equação 3.36)
C _o	Constante de Guggenheim ajustada aos efeitos da temperatura
Cv	Coefficiente de variação
d	Diâmetro
D	Função Desejabilidade
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
d _f	Graus de liberdade do modelo (Equação 4.9)
DL50	Dose letal 50% ou dose letal média
d _i	Metade da diferença entre os valores dos níveis baixo e alto de θ_i
DMR	Desvio Médio Relativo
DMSO	Dimetilsulfóxido
dt	Diferencial do tempo
dX	Diferencial do espaço
EM	Espectrometria de massa
EMBRAPA	Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária
FEQ/UFPA	Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará

F	Fator de correção do ácido clorídrico (Equação 4.11)
F	Estatística de Fisher
g	Grama
G	Granulometria
h	Hora
Hb	Hemoglobina
Hi	Calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura
Hm	Calor de sorção de umidade na monocamada
Hn	Calor de sorção de umidade na multicamada
I	Índice de Iodo
INPA	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
INS	Insaturações
IP	Índice de peróxidos (Equação 4.12)
IS	Índice de Saponificação (Equação 4.11)
ΔH_c e ΔH_k	Funções do calor de sorção na Equação 3.24
ΔH_v	Entalpia de vaporização da água
k	Número de variáveis independentes
K	Fator de correção do modelo GAB
K_o	Fator de correção do modelo GAB ajustado aos efeitos da temperatura
Kelvin	Temperatura absoluta
Ln	Logaritmo natural
L	Luminosidade
LABIC	Laboratório de Instrumentação Científica
m	Massa
m_{B1} , m_{B2} e m_{B3}	Massas das bandejas 1, 2 e 3
min.	Minuto
m_i	Massa média dos sólidos no início da operação
m_o	Massa de óleo
m_{ss}	Massa de sólido seco
mb	Massa dos balões volumétricos
$m_{\text{óleo}}$	Massa do óleo

MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi
N	Número de experimentos
N	Concentração da solução de $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3$
N	Concentração (Equação 4.11)
n	Número de experimentos (Equação 4.9)
nm	Nanômetro
P	Pressão parcial de vapor d'água no produto numa dada temperatura
P	Desvio Médio Relativo (Equação 4.9)
Pa	Peso da amostra (Equação 4.11)
PBB	Planejamento Box-Behnken
PM	Peso molecular do ácido clorídrico (Equação 4.11)
P_0	Pressão parcial de vapor da água pura na saturação
q_{st}	Calor isostérico líquido de sorção
Q_{st}	Calor isostérico integral
R	Constante universal dos gases
R^2	Coefficiente de determinação
RD	Rendimento em óleo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Segundo
S	Volume de $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3$ gasto na titulação
SAF	Safrol
Sd	Entropia diferencial
SE	Erro Padrão da Estimativa (Equações 4.10)
SR	Fator de Solubilidade
t	Tempo
T	Temperatura
Triton-X	Surfactante não iônico
U	Umidade
UR	Umidade relativa
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UFPA	Universidade Federal do Pará
V	Volume de ácido clorídrico gasto na titulação (Equação 4.11)

V_e	Valores observados (Equações 4.9 e 4.10)
$V_{\text{óleo}}$	Volume de óleo
V_p	Valores preditos (Equações 4.9 e 4.10)
$w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$	Fatores de um processo (Equação 3.37)
W	Fluxo de secagem
W_{bs}	Taxa ou Velocidade de secagem
x_1, x_2, \dots, x_p	Variáveis controláveis de um processo
X_{bu}	Umidade na base úmida
X_{bs}	Umidade na base seca
X_{cr}	Teor de umidade crítico
X_{eq}	Umidade de equilíbrio
X_m	Teor de umidade equivalente para uma monocamada
X_1, X_2, X_3	Variáveis codificadas
y	Produto ou saída de um processo
z_1, z_2, \dots, z_q	Variáveis não controláveis de um processo
α, β e γ	Parâmetros de modelo de regressão (Equação 3.28)
θ_i	Variável de entrada em unidades originais (Equação 3.39)
θ_i^0	Valor central em unidades originais (Equação 3.39)
ν	Viscosidade cinemática
ρ	Massa específica
ε	Porosidade
ϕ	Esfericidade
ν	Viscosidade cinemática
ϑ	Fator de correção para a energia cinética
λ	Comprimento de onda

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de alavancar e aperfeiçoar a atividade extrativista dos pequenos agricultores de município de Borba, estado do Amazonas, que ao longo de décadas têm-se dedicado à exploração e comercialização de uma espécie vegetal, o puxuri, sem, contudo, verem seus esforços recompensados devido ao desconhecimento e, conseqüentemente, a baixa valoração econômica da mesma. A proposta é a de se fazer um estudo cujos resultados possibilitem produzir conhecimentos científicos, que aliados aos saberes tradicionais já existentes, tornem a atividade mais atrativa despertando o interesse pelo cultivo desta espécie, com base em técnicas silviculturais, a serem aplicadas a posteriori.

A magnitude da biodiversidade brasileira não é conhecida com precisão tal a sua complexidade, estimando-se a existência de mais de dois milhões de espécies distintas. O Brasil é o país com maior diversidade genética vegetal do mundo, contando com uma estimativa de mais de 50.000 espécies de plantas superiores produtoras de madeiras e de seus derivados, de alimentos, de goma, de resina, de látex, de óleos vegetais dentre outros produtos naturais, catalogadas de um total estimado em cerca de 350.000 a 550.000 do mundo (DIAS, 1996). Considera-se que mais da metade das espécies se encontram nas florestas tropicais, cuja área corresponde a 7% da superfície da terra (SOEJARTO, 1996).

Somente a floresta Amazônica, com seus 4 milhões de km², teria 30.000 espécies de plantas, das quais cerca de um terço seriam medicinais e/ou aromáticas e aproximadamente 70% destas usadas como medicamentos pelas populações locais e tradicionais, além de outros usos. Contudo, acredita-se que apenas 8% destas espécies foram estudadas na busca de compostos bioativos e que apenas 1.100 espécies vegetais da flora brasileira foram avaliadas em suas propriedades medicinais (GARCIA *et al.*, 1996).

O estudo dessas plantas vem ganhando importância, pois, além de esclarecer diferentes aspectos relativos aos casos de intoxicações e de identificar constituintes químicos capazes de exercer ação tóxica, pode ainda fornecer substâncias ativas para a produção de fármacos (VIEIRA *et al.*, 2002; AMARAL *et al.*, 2006; BARBOSA-FILHO *et al.*, 2007; SAÚDE-GUIMARÃES; BARBOSA-FILHO *et al.*, 2008; COR-

RÊA, MELO e COSTA, 2008). A oportunidade para a identificação de produtos com possível utilização econômica aumenta com a diversidade de espécies.

As plantas são uma fonte importante de produtos naturais biologicamente ativos, muitos dos quais se constituem em modelos para síntese de grande número de fármacos. Alcaloides vegetais, por exemplo, têm se mostrado especialmente efetivos em seus efeitos medicinais e encontram-se distribuídos por diversas espécies vegetais tropicais (SIMÕES e SPITZER, 2003).

Acredita-se que a utilização de plantas medicinais como terapia curativa e preventiva seja tão antiga quanto o próprio homem (MARTINS, CASTRO e CASTELLANI, 1994). De acordo com o Centro Internacional do Comércio, a proporção das plantas utilizadas no preparo de produtos farmacêuticos chega à terça parte das substâncias sintéticas empregadas em quimioterapia.

A biodiversidade das florestas tropicais constitui-se na principal fonte de biomoléculas para produção industrial de medicamentos, cujas vendas chegaram a nível mundial a 30 bilhões de dólares anuais, mercado este em ampla expansão (SEARS, 1995). Várias empresas nacionais vêm empregando matéria-prima vegetal diretamente na elaboração de seus medicamentos (FARIAS *et al.*, 1994).

Os óleos voláteis de plantas são conhecidos e utilizados desde a antiguidade por suas propriedades biológicas, especialmente antibacteriana, antifúngica e antioxidante (DEANS e WATERMAN, 1993). Além disso, os produtos naturais crescem em importância devido as evidências de que alguns compostos antioxidantes sintéticos largamente utilizados na indústria podem promover o desenvolvimento de células tumorais (BOTTERWERCK *et al.*, 2000; CANDAN *et al.*, 2003; SACCHETTI *et al.*, 2005).

Para Cozzi *et al.* (1977) os óleos essenciais têm sido muito estudados, pois alguns componentes dessas substâncias são capazes de proteger os sistemas biológicos, especialmente membranas lipídicas, das ações provocadas pelo estresse oxidativo, um dos principais responsáveis pelo envelhecimento precoce, das doenças degenerativas e do câncer.

Óleos essenciais e extratos de plantas aromáticas da Amazônia constituem matérias-primas apropriadas para a indústria, aplicadas principalmente na elaboração de produtos como perfumes, fragrâncias e cosméticos; de produtos de uso fitoterapêutico ou como inseticida, fungicida e bactericida na horticultura e em cultivos tradicionais

dessa região como, por exemplo, cacau, cupuaçu, pimenta-do-reino, seringueira e algumas hortaliças.

Para a produção de novos insumos agrícolas, apoiada na flora aromática da região amazônica, é necessário estender o conhecimento científico e tecnológico de espécies com potencial econômico, que venham a subsidiar o setor produtivo para execução de projetos de desenvolvimento voltados à agroindústria regional.

Apenas alguns poucos produtos obtidos da região constam da pauta de exportação, dentre os quais, o óleo essencial de pau-rosa (*Aniba rosaeodora* Ducke), *Lauraceae*; o óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), *Meliaceae*; o óleo-resina de copaíba (*Copaifera multijuga* Hayne), *Leguminosae*; e as sementes de cumaru (*Dypterix odorata* Aubl.), *Leguminosae*, três produtos típicos do extrativismo florestal. Há também um incipiente comércio artesanal de fragrâncias, sachês e plantas aromáticas. As fragrâncias são preparadas com essências importadas e enriquecidas com extratos orgânicos de algumas espécies, como a priprioca (*Cyperus articulatus* L), *Cyperaceae*; a catinga-de-mulata (*Aeollanthus suaveolens* Matt. ex Spreng.), *Asteraceae*; o manjeriço (*Ocimum minimum* L.), *Lamiaceae*, e o vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L), Roberty), *Poaceae*. Para a confecção dos sachês também se utilizam essências importadas e são enriquecidos com pós e rasps de plantas nativas como, por exemplo, pau-rosa, vetiver, macacaporanga (*Aniba fragrans* Ducke.), *Lauraceae*; arataciú (*Sagotia racemosa* Baill), *Euphorbiaceae*. Entre as plantas aromáticas comercializadas estão a priprioca, o breu-branco (*Protium heptaphyllum* Aubl. Marchand), *Burseraceae* e a casca-preciosa (*Aniba canelilla* H.B.K. Mez.), *Lauraceae*, algumas na forma bruta e outras como extratos etanólicos ou óleos destilados em pequena escala.

É reconhecido que muitas espécies aromáticas amazônicas, assim como outros recursos naturais, têm sofrido exploração intensa devido às ações desastrosas causadas pelas práticas propostas pelo modelo de desenvolvimento da região. A taxa de extinção das espécies aromáticas que ocorrem em áreas de pressão ambiental precisa ser conhecida. Portanto, é necessário que se promova com urgência o resgate do conhecimento científico e tecnológico destas espécies. A flora aromática da Amazônia representa uma fonte renovável apropriada à produção de essências aromáticas e uma alternativa econômica para o desenvolvimento sustentável da região. Com exceção dos produtos obtidos por extrativismo florestal (pau-rosa, copaíba e cumaru), que são demandados pelo

mercado nacional e internacional, a oferta e a comercialização de outros produtos aromáticos ainda são muito pequenas e inconsistentes.

Uma espécie aromática da Amazônia que apresenta grande potencial para a produção industrial é o puxuri [*Licaria puchury*-*major*, (Mart.), Kosterm., *Lauraceae*]. Suas sementes aromáticas são usadas na medicina caseira como carminativas estomáquicas e, no tratamento de insônia e irritabilidade de adultos e crianças (MORS e RIZZINI, 1966; PIO CORREA, 1931). A população prepara o chá da planta usando uma semente triturada (peso médio em torno de 4,5g), em um copo de água fervente. O remédio assim elaborado é conhecido como “abafado”.

Os primeiros trabalhos de natureza química com esta espécie datam dos séculos XVIII e XIX e são sumarizados por Gildemeister e Hoffmann (1916). Em 1920, a firma francesa Rouge-Bertrand, descreveu algumas propriedades do óleo essencial e indicou a presença de safrol, eucaliptol e isoeugenol nas sementes do puxuri. Gottlieb (1956) confirmou a presença de safrol, eucaliptol e eugenol em lugar de isoeugenol, além de ácido láurico. Seabra, Guimarães e Mors (1967) estudaram o óleo volátil das folhas e galhos da planta e indicaram a presença de safrol, eucaliptol, α -terpineol e eugenol. Maia (1973) e Silva *et al.* (1973) descreveram o estudo da madeira do tronco, onde isolaram o aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, o álcool 3,4-metilenodioxinâmico e o aldeído siríngico, além de safrol e eugenol. Carlini, Oliveira e Oliveira (1983) observaram que o óleo essencial das sementes do puxuri reduz a atividade motora e anestesia ratos, além de que, seu hidrolato (resultante do arraste com vapor d'água) promove proteção contra as convulsões induzidas por choque elétrico e potencializa os barbituratos utilizados para fazê-los dormir. Alguns desses efeitos farmacológicos são atribuídos a presença de safrol, eugenol e mutieugenol (MELO *et al.*, 1973; DALLMEIER; CARLINI, 1981) no óleo essencial.

Para que esta e outras espécies possam ser valoradas como produtos de interesse para o mercado de óleos essenciais, é necessário que se promovam o conhecimento das suas propriedades físicas, químicas e tecnológicas com base em experimentos otimizados por meio de técnicas estatísticas, eliminando a técnica corriqueira de tentativa e erro, a fim de que os conhecimentos gerados atinjam um patamar de excelência na qualidade e, dessa forma, possam habilitá-la como mais uma espécie com potencial de produção de matéria-prima para a indústria, tanto nacional quanto de exportação, com participação efetiva na balança comercial. Assim, são objetos deste trabalho a caracteriza-

ção tecnológica de partes desta espécie e, sobretudo um estudo mais acurado de suas sementes no tocante a secagem, higroscopicidade, extração do óleo essencial (otimização do processo), a caracterização química e física, do grau de toxicidade desse óleo, além do aproveitamento dos resíduos da extração (torta) para a produção de sabão.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 GERAL

Analisar o processo de extração do óleo essencial de puxuri [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm. *Lauraceae*], por arraste com vapor, usando experimentos estatisticamente planejados.

2.2. ESPECÍFICOS

- Realizar estudo anatômico de sementes, de folhas e de ramos finos de puxuri, por meio de cortes histológicos, visando identificar nessas estruturas a presença de elementos anatômicos secretores de óleo essencial;
- Determinar as propriedades físicas (massa, dimensões, número de sementes por quilograma, teor de umidade, densidades real e aparente, porosidade, ângulo de repouso) e centesimais das sementes de puxuri;
- Realizar a secagem das folhas de puxuri em leito fixo e construir curvas de secagem e de fluxo de secagem e ajustar dados cinéticos a modelos matemáticos da literatura;
- Otimizar experimentalmente o processo de extração do óleo essencial de semente de puxuri, por arraste com vapor, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta e a Função Desejabilidade Global;
- Obter óleo essencial de sementes de puxuri por arraste com vapor, quantificar o seu rendimento e a sua composição química (constituintes majoritários), bem como determinar as suas propriedades físicas (cor, viscosidade, massa específica e índice de refração);
- Obter óleo essencial de folhas e de ramos finos de puxuri por arraste com vapor e quantificar o seu rendimento e a sua composição química (constituintes majoritários) e comparar os rendimentos obtidos com o rendimento obtido das sementes;

- Quantificar a influência de variáveis operacionais de entrada (teor de umidade, tempo de extração e granulometria) do processo de extração por arraste com vapor nas respostas: rendimento de óleo e teor do constituinte majoritário do óleo essencial de puxuri;
- Obter experimentalmente isotermas de dessorção da semente de puxuri em pó, para as temperaturas de 15, 25 e 35°C, usando o método gravimétrico estático com soluções salinas saturadas e ajustar os dados experimentais ao modelo GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer);
- Calcular os calores isostéricos de sorção líquidos e integrais, a partir dos dados de higroscopicidade, para prever a energia necessária para a retirada de água de sementes de puxuri em pó em diversos teores de umidade, em função da temperatura;
- Analisar a influência da secagem nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, sobre o rendimento de óleo essencial de sementes de puxuri e sobre o seu principal constituinte majoritário;
- Avaliar o grau de toxicidade do óleo essencial extraído das sementes, das folhas e dos ramos finos de puxuri e;
- Verificar a aplicabilidade do resíduo da extração do óleo essencial de sementes de puxuri como matéria-prima saponificável para a produção de sabões.

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PLANTAS AROMÁTICAS

Desde muito tempo a humanidade tem se valido dos produtos naturais sob muitos aspectos. A busca por alívio e cura de doenças com o uso de plantas, talvez tenha sido uma das primeiras formas de utilização desses produtos. A história do desenvolvimento das civilizações, tanto a Ocidental quanto a Oriental, é rica em exemplos de sua utilização na Medicina, no controle de pragas e doenças e em mecanismos de doenças, destacando-se, dentre outras, as civilizações egípcia, greco-romana e chinesa (VIEGAS JUNIOR, BOLZANI e BARREIRO, 2006).

3.1.1 Definição

Plantas aromáticas são plantas que possuem estruturas especiais de síntese e acúmulo de óleos essenciais cujo principal uso tem sido como matéria-prima para a obtenção de óleo essencial, fonte de matéria-prima para muitos produtos. Plantas aromáticas têm sido muito estudadas pelo fato de que esses estudos podem fornecer subsídios para o entendimento nos casos de intoxicações e de revelar a ação tóxica de substâncias ali presentes (VIEIRA *et al.*, 2002; AMARAL *et al.*, 2006; BARBOSA-FILHO *et al.*, 2007; SAÚDE-GUIMARÃES e FARIA, 2007), pode ainda fornecer substâncias ativas para o desenvolvimento de bioprodutos (BARBOSA-FILHO *et al.*, 2008; CORRÊA *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2008).

Odores e sabores característicos não são garantia para que uma planta seja considerada aromática. Em condições naturais, uma dada planta pode não apresentar um cheiro característico, mas se processada adequadamente pode produzir óleo essencial de grande valor comercial, como é o caso do patchuli (*Pogostemon patchouli*), cujas folhas necessitam de um tratamento prévio de fermentação para produzir o tão famoso óleo na forma como se conhece (BANDONI, 2002).

Existe uma grande quantidade de espécies vegetais com propriedades aromáticas, desde plantas superiores, até algas e líquens. As famílias botânicas *Apiaceae*, *Aste-*

raceae, Laminaceae, Lauraceae, Mirtaceae, Rutaceae, Pinaceae, Piperaceae e Verbenaceae são de uso corrente na obtenção de produtos aromáticos, compondo um universo de aproximadamente 3.000 espécies com características aromáticas, das quais apenas 250 têm sido aproveitadas comercialmente.

3.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

Além das plantas tradicionalmente utilizadas para fins alimentícios, forragem e de produção de fibras, e que assumem importância fundamental por causa de seu uso, existem outras espécies com demanda crescente, as produtoras de óleos essenciais, os quais são valorizados por constituírem-se em matéria-prima para a bioindústria de cosméticos e de fármacos ou na formulação de praguicidas, além de serem também muito utilizados na medicina alternativa, principalmente pelas populações tradicionais, para a cura de muitos males.

Os óleos essenciais são matéria-prima utilizada pela indústria de perfumaria, que ocupa 14% do mercado de cosméticos no Brasil, produtos de limpeza e pela indústria de alimentos. São também usados pela indústria química e de medicamentos. O volume de produção e o consumo de óleos essenciais no Brasil são, em grande parte, devido à eficácia da indústria brasileira de cosméticos. O faturamento em relação ao consumidor passou de R\$ 4,9 bilhões (1996) para R\$ 21,7 bilhões (aproximadamente US\$12 bilhões) em 2008 (ABIHPEC, 2009).

3.2.1 Definição

A International Standard Organization (ISO) define óleos essenciais como sendo misturas complexas, resultantes da combinação de várias outras substâncias químicas, podendo apresentar de 50 a 300 compostos constituídos principalmente de terpenoides (mono e sesquiterpenos), lignoides (alil, e propenil derivados), hidrocarbonetos de estrutura aromática e terpênica, fenóis, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos (MAIA e ZOGHI, 1998; SIMÕES e SPITZER, 2003).

3.2.2 Características gerais

Os óleos essenciais são em geral substâncias líquidas voláteis, de aroma forte e agradável, presentes em muitas espécies vegetais e que podem ser extraídas por meio de processos específicos, sendo os mais comumente usados o de arraste com vapor d'água e o de hidrodestilação (ROTHER, 1947; GUENTHER, 1948; SHREVE e BRINK Jr., 1977; KIRK-OTHMER, 1981; POVH *et al.*, 2001). Na natureza, os óleos essenciais desempenham um papel importante na proteção das plantas atuando como agentes antibacterianos, antivirais, antifúngicos, inseticidas e também contra herbívoros, reduzindo o seu apetite para tais plantas. Eles também podem atrair alguns insetos para favorecer a dispersão do pólen e sementes, ou repelir outros tantos indesejáveis (BAKKALI, 2008).

Também são chamados de óleos voláteis, óleos etéreos ou essências. Tal nomenclatura tem por base algumas de suas características físico-químicas, como por exemplo, a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente, por isso a designação de óleo. Contudo a volatilidade é a sua principal característica, o que os torna diferentes de um óleo fixo, que são misturas de substâncias lipídicas, obtidos geralmente de sementes.

Outra característica importante é sua instabilidade, notadamente em presença de luz, calor, umidade, ar e metais (SIMÕES, SCHENKELL e MELLO, 1999). A maioria dos óleos essenciais ou é incolor ou tem coloração ligeiramente amarelada. A exceção é o óleo extraído da camomila (*Chamomilla recutita* L. Rauscherta), que é azulado devido ao alto teor de azuleno, composto orgânico de fórmula molecular $C_{10}H_8$, isômero do naftaleno, presente nessa planta. Ressalta-se ainda que os óleos essenciais possuem índice de refração e são opticamente ativos, propriedades que auxiliam na sua identificação e no controle da qualidade.

3.2.3 Composição química

A composição química dos óleos essenciais é muito variada. A maioria deles é constituída de derivados fenilpropanoides ou de terpenoides, sendo estes últimos os que predominam (SIMÕES e SPITZER, 2007). São compostos de hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpenos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas e compostos contendo enxofre, em dife-

rentes concentrações. A maioria dos óleos essenciais apresenta 2 ou 3 componentes principais, ditos majoritários. Geralmente, esses componentes determinam as propriedades biológicas dos óleos essenciais.

3.2.3.1 Fenilpropanoides

Segundo Simões e Spitzer (2007) os fenilpropanoides são formados a partir do ácido chiquímico, que produz as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico. Por meio de reduções enzimáticas, o ácido p-cumarínico produz propenilbenzenos e/ou alilbenzenos e, por meio de oxidações com degradação das cadeias laterais, geram aldeídos aromáticos. As cumarinas são produzidas por meio de ciclizações enzimáticas intramoleculares.

3.2.3.2 Terpenoides

Segundo Dey e Harborne (1997) e Bruneton (1991) os óleos essenciais têm como principais constituintes os terpenos, hidrocarbonetos e derivados oxigenados terpenoides. Os terpenoides são o grupo mais representativo, os quais são formados pela fusão de unidades isoprênicas de cinco carbonos (C_5H_8). Sob temperaturas elevadas eles tendem a se decompor em isoprenos, por isso, não é errado, ocasionalmente, referir-se a eles como isoprenoides (TAIZ e ZEIGER, 2004). Os monoterpenos podem, ainda, ser divididos em três grupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Esses grupos apresentam, ainda, outras classificações: hidrocarbonetos insaturados (como o d-limoneno, por exemplo), álcoois (linalol), aldeídos ou cetonas, lactonas e tropolonas. As variações estruturais dos sesquiterpenos são da mesma natureza que as precedentes, podendo ser acíclicos (nerolidol), monocíclicos ou bicíclicos (β -selineno) ou lactonas sesquiterpênicas (BRUNETON, 1991; SIMÕES e SPITZER, 2000).

A composição química dos óleos essenciais pode ser alterada tanto pelo método de extração empregado quanto pelas condições de operação ou por ambos. Valores elevados de temperatura e de pressão podem causar a quebra e a oxidação de moléculas do princípio ativo de algum componente do óleo, interferir na sua qualidade final e, conseqüentemente, resultar em produtos alterados (de menor eficácia ou até mesmo produtos tóxicos), com propriedades bioativas comprometidas; causar variações nas

suas características físicas e químicas alterando os seus efeitos terapêuticos (POVH *et al.*, 2001; SIMÕES e SPITZER, 2003).

Apesar de se reconhecer serem os óleos essenciais uma mistura de compostos voláteis, alguns desses compostos apresentam ponto de ebulição que varia numa faixa de temperatura de 150 a 300°C e baixa pressão de vapor, daí poder-se afirmar que tais componentes apresentam baixa volatilidade em relação a água pura e aos outros constituintes do óleo. Por isso, óleos essenciais cujas temperaturas de ebulição estejam na faixa de 285 a 300°C sejam os mais adequados para serem usados como fixadores de fragrâncias, a fim de retardarem e uniformizarem a velocidade de evaporação dos diversos constituintes odoríferos de um perfume (SHREVE e BRINK Jr., 1977).

3.2.4 Localização na planta

Os óleos essenciais são encontrados em estruturas anatômicas altamente especializadas, como os tricomas glandulares, as células oleíferas, as cavidades secretoras e os canais esquizógenos ou lisígenos (BUCHANAN, GRUISSEN e JONES, 2000). Especificamente, a síntese e o acúmulo dos óleos essenciais estão associados com tecidos especializados do vegetal, localizados sobre ou nas proximidades da sua superfície, caracteristicamente entre as diversas famílias vegetais, por exemplo, nos pelos glandulares (família *Lamiaceae*), nas células parenquimáticas diferenciadas (famílias *Lauraceae*, *Piperaceae*, e *Poaceae*), nos canais oleíferos (famílias *Apiaceae* e *Asteraceae*) ou nas glândulas secretoras (família *Myrtaceae*). Dessa maneira, podem estar presentes em diversos órgãos da planta, por exemplo, difundidos pelas partes aéreas como em menta (*Mentha piperita* L.) e gerânio (*Pelargonium hortorum*); nas flores, como em jasmim (*Jasminum officinale* L.) e rosa (*Rosa galica* L.); nas folhas, como em eucalipto (*Eucalyptus* spp.) e capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf.); no lenho, como em sassafrás (*Ocotea odorifera* (Vellozo) Rohwer.) e pau-rosa (*Aniba rosaeodora* Ducke); nas raízes, como em vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L), Roberty) e nas sementes, como em erva-doce (*Pimpinella anisum* L.) (MAIA e ZOGHBI, 1998).

A facilidade ou a dificuldade com que os óleos são extraídos da planta varia com o tipo de estrutura na qual o óleo esteja armazenado (glândulas finas da epiderme, tubos de óleo no pericarpo ou isolados em células no tecido da planta). Por apresentarem células de paredes mais espessas, as cascas, raízes e sementes proporcionam um

tempo maior de extração do seu óleo. Nos tecidos vegetais cujas paredes celulares sejam menos espessas pode ocorrer o rompimento mais facilmente à medida que a água utilizada no processo atinge o ponto de ebulição, devido à baixa resistência mecânica dessa estrutura, liberando mais rapidamente o óleo (KOEDAM, 1987).

Com frequência, as distintas partes de uma planta produzem óleos essenciais com diferentes composições químicas (SILVA, 1993). Poucas vezes possuem um componente volátil que se destaque pela quantidade, como acontece com a pimenta longa (*Piper hispidinervum* C. DC.) em cujo óleo essencial predomina o safrol. Na maioria dos casos existe um balanço de componentes sem a predominância de nenhum deles, como no caso de álcoois do óleo de orégano (MAGALHÃES, 1985).

Admite-se que os constituintes sintetizados pela planta durante o seu desenvolvimento natural e, por consequência a mistura que compõe o óleo essencial, é própria de uma determinada espécie. Por outro lado, a proporção dos constituintes químicos de um dado óleo essencial é permanente dentro de limites previsíveis, de tal forma que a qualidade de um óleo pode, segundo Magalhães (1985), ser expressa em termos de um ou mais componentes específicos.

3.2.5 Usos e aplicações

Os óleos essenciais se destacam como matéria-prima para a produção de alimentos, fármacos, cosméticos e perfumaria, constituindo-se em componente fundamental na indústria de aromas. Atualmente, estima-se que dos 3.000 óleos voláteis conhecidos, apenas 10% assume importância nos setores industriais citados (BRISKIN, 2000). O interesse pelos óleos essenciais não está apenas na possibilidade de obtenção de compostos aromáticos de odor agradável para aplicação em perfumes, fragrâncias e cosméticos, mas também nas suas propriedades terapêuticas, ou ainda como inseticidas, fungicidas, bactericidas, além da possibilidade de ser um precursor de moléculas (ANDRADE, GUIMARÃES e MAIA, 2009).

São de uso constante na indústria farmacêutica pelas suas propriedades assépticas, digestivas, sedativas e analgésicas; na indústria de cosméticos pelas suas propriedades emolientes, bactericidas e anti-inflamatórias; na indústria de perfume, como fixador de odores; na indústria química pelas suas propriedades inseticidas, fungistáticas e herbicidas contra pragas e doenças; na indústria de alimentos como antibacterianos e adi-

tivos, com a finalidade de melhorar os aspectos de aroma e de sabor (VEIGA JUNIOR e PINTO, 2002; VERLET, 1993; CASCON, 2004; MARTINS, 2010; OOTANI, 2010).

Seu uso maior é na indústria, mas também tem importância como matéria-prima “*in natura*”, por exemplo, na medicina alternativa em preparações galênicas simples como na aromaterapia (CRAVEIRO e QUEIROZ, 1993; BERMUDEZ, 1995; SIMÕES, SCHENKEL e MELO, 1999; OOTANI, 2010).

Alguns fatores tornam essas substâncias mais importantes ou menos importantes quanto ao mercado mundial: a sua oferta e aspectos intrínsecos de produção, tais como as variações climáticas e a competição com produtos sintéticos, estes últimos fornecidos pela indústria petroquímica. Porém, sintetizar óleos essenciais naturais de ampla demanda, como a dos óleos de pau-rosa, patchouli e vetiver, por exemplo, é bastante improvável, o que assegura o mercado para os óleos naturais (ERICKSON, 1976 *apud* MAIA e ZOGHBI, 1998).

3.2.6 Mercado

Segundo a COMTRADE (United Nations Commodity Trade Statistics Database), os maiores consumidores de óleos essenciais no mundo são os EUA (40%) e a União Europeia (30%). O mercado mundial de óleos essenciais varia em torno de US\$ 15 milhões/ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano (ITC, 2005; COMTRADE, 2005) *apud* Bizzo, Hovell e Resende (2009). Somente as exportações feitas para os Estados Unidos, renderam aos exportadores cerca de US\$ 9.500 milhões. O Brasil contribuiu com óleos de cítricos, com destaque para o de laranja. No período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, a exportação de óleos essenciais de cítricos pelo Brasil foi de 287.759 t (BIZZO, HOVELL e RESENDE, 2009). A Tabela 3.1 mostra os óleos essenciais comercializados no mundo.

O Brasil destaca-se na produção mundial de óleos essenciais, mas esse destaque não se traduz em ganhos satisfatórios, em virtude de problemas estruturais que se arrastam ao longo dos anos. Problemas como a manutenção da qualidade, por falta de investimentos públicos. Os fatores econômicos é que comandam o setor, uma vez que o domínio destas conversões é importante para tornar um empreendimento de cultivo mais rentável de plantas produtoras de óleos essenciais, agregando-se valor a um produto primário por meio de tecnologia química (SOUZA *et al.*, 2010).

Tabela 3.1– Principais óleos essenciais no mercado mundial

Óleo essencial	Espécie
Laranja (Brasil)	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck
Menta japonesa (Índia)	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>piperascens</i> Malinv. Ex Holmes
Eucalipto (Brasil/China)	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>E. polybractea</i> R.T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.
Citronelal (Brasil)	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e <i>C. nardus</i> (L.) Rendle
Hortelã-pimenta	<i>Mentha x piperita</i> L.
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N.L. Burm.
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.
Cravo-da-índia	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. e L. M. Perry
Cedro (EUA)	<i>Juniperus virginiana</i> L. e <i>J. Ashei</i> Buchholz
Lima destilada (Brasil)	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle
Spearmint (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L.
Cedro (China)	<i>Chamaecyparis funebris</i> (Endl.) Franco

Fonte: (Adaptado de BIZZO, HOVELL e RESENDE, 2009)

3.2.7 Métodos de extração

Os óleos essenciais, sintetizados e acumulados nas diversas partes de um vegetal (raiz, caule, folha, flor, fruto, sementes e casca), podem ser extraídos de diferentes maneiras usando-se métodos específicos: prensagem ou expressão, maceração, enfloração, extração com solventes orgânicos, extração com dióxido de carbono supercrítico, hidrodestilação, arraste com vapor de água.

A escolha ou definição para o uso de um desses métodos depende de muitos fatores, sobretudo da espécie vegetal, fator limitante que pode inviabilizar o uso do método escolhido. Guenther (1977) afirma que os métodos de extração de óleo essencial variam conforme a sua localização na planta, bem como com a proposta de utilização do mesmo.

A escolha de um ou de outro método deve ser criteriosa, pois caracteristicamente, alguns métodos causam maiores alterações na estrutura de alguns compostos do óleo sensíveis ao calor do que outros. Além disso, outros fatores devem ser considerados, por exemplo, a produção por hora de um método pode ser superior a de outro numa determinada escala, porém apresentando baixo lucro por quantidade de óleo produzida.

Em algumas situações é preferível investir em equipamentos mais sofisticados, que se aproximam mais da química fina, mas que geram produtos com valor agregado superior (SAITO e SCRAMIN, 2000). Guenther (1972) apresenta as características dos vários métodos de extração e Cassel e Vargas (2008) discutem as vantagens e as desvantagens de alguns desses métodos.

Corriqueiramente têm-se utilizado os métodos de hidrodestilação e de destilação por arraste com vapor para a obtenção de óleos essenciais. O primeiro, para atividades de laboratório e o segundo para atividades industriais. A indústria prefere a destilação com arraste com vapor devido à sua maior simplicidade e economia, pois este processo permite tratar de uma única vez grandes quantidades de material vegetal (GUENTHER, 1977).

3.2.7.1 Arraste com vapor

A destilação de substâncias orgânicas com o uso de vapor d'água é uma operação unitária que se fundamenta tecnicamente na diferença de volatilidade que os diversos compostos presentes na matéria-prima vegetal apresentam. Este processo utiliza uma caldeira para geração de vapor, um extrator ou destilador, onde é colocada a matéria-prima a ser extraída, um condensador e um frasco de coleta (Figura 3.1). O vapor que se forma devido ao aquecimento da água a altas temperaturas é passado através do material submetido à extração, depositado no vaso extrator, arrastando o óleo essencial contido no mesmo. A mistura vapor d'água-óleo essencial segue, então, para o condensador onde ocorre a mudança de fase devido ao resfriamento pelo contato indireto com a água fria. O condensado (óleo + hidrolato) é recolhido no frasco de coleta, onde ocorre a separação das fases, por diferenças de polaridade, já que os óleos essenciais são apolares ou pouco polares. O hidrolato é uma fração aquosa de coloração inicialmente esbranquiçada chegando a incolor, e que apresenta traços do óleo essencial (GUIMARÃES, 2000).

3.2.8 Análise química do óleo essencial de puxuri

A identificação de compostos orgânicos é uma tarefa bastante difícil e deve compreender o uso de várias técnicas analíticas para aumentar a confiabilidade da iden-

tificação. Essas técnicas analíticas permitem a avaliação das qualidades do óleo essencial, garantindo, assim, a constância de seus constituintes químicos e a segurança de sua utilização.

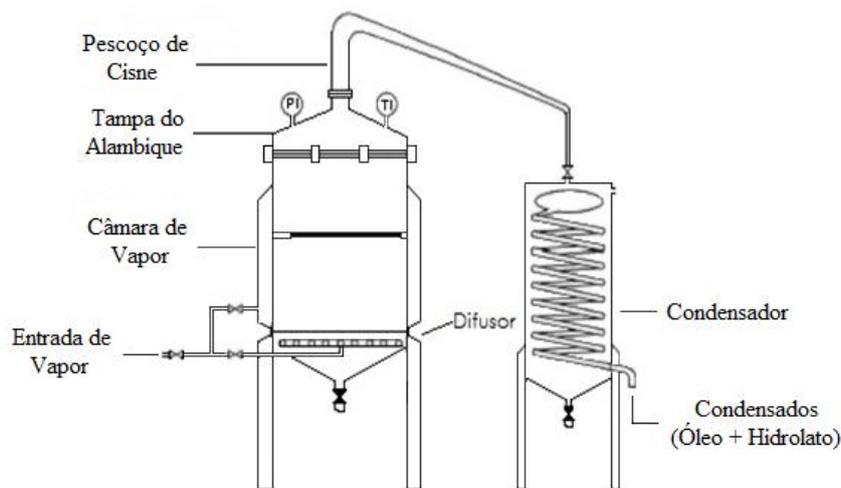


Figura 3.1 – Desenho de um equipamento de extração de óleos essenciais por arraste com vapor em escala piloto (Fonte: BANDONI e CZEPAK, 2008)

A avaliação quantitativa e qualitativa de óleos essenciais pode ser feita com o uso de diversas técnicas analíticas, que permitem a avaliação da qualidade do óleo essencial, garantindo, assim, a constância de seus constituintes químicos e a segurança de sua utilização. Essas técnicas sofreram algumas modificações importantes ao longo dos anos, sobretudo, nos últimos anos, em função da evolução da informática (melhoria dos programas de computadores, níveis de automação, forma de integração dos dados obtidos) e da sofisticação dos experimentos que podem ser realizados, resultando na dedução de uma estrutura química pertinente. Segundo Chaar (2000) essas técnicas englobam a Cromatografia Gasosa, a Espectroscopia Eletrônica de Ultravioleta (UV), a Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV) e a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).

European Pharmacopeia (2002) afirma que por sua precisão e eficiência, o método mais utilizado para análise do óleo essencial é a cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Segundo Maia e Zoghbi (1998) esta técnica foi adotada oficialmente nos Estados Unidos para analisar óleos essenciais e aromas e determinar os procedimentos gerais que norteiam a aplicação industrial dessas misturas. O aperfeiçoamento de colunas e novas fases estacionárias, a introdução de amostras, no-

vos injetores e outros melhoramentos fizeram com que a separação individual dos constituintes de uma mistura por CG se tornasse mais fácil.

A cromatografia de fase gasosa é um procedimento físico usado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra em duas fases: uma estacionária e uma fase gasosa móvel. A amostra é vaporizada e arrastada pela fase móvel, ou gás de arraste uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas separadas, através da coluna onde se encontra a fase estacionária.

Segundo Jennings (1980), a possibilidade de dois compostos exibirem o mesmo comportamento em uma determinada fase estacionária é menor quando se emprega coluna capilar. A determinação de índices de retenção em duas colunas de alta resolução e de polaridade diferentes aumenta o nível de confiança deste parâmetro como critério de identificação.

Entre os índices de retenção propostos o mais empregado é o índice de Kováts (KOVÁTS, 1958), que se constitui em um número inteiro, calculado para expressar o tempo de retenção de constituintes voláteis em determinada coluna, tendo como base os tempos de retenção de hidrocarbonetos alifáticos homólogos, coinjetados na mesma amostra, ou mesma programação de temperatura (MAIA e ZOGHBI, 1998).

A cromatografia acoplada à espectrometria de massa, aliada ao cálculo do índice de retenção (Kováts), tem sido empregada com sucesso nas pesquisas visando a identificação de compostos voláteis.

3.3 DESCRIÇÃO BOTÂNICA E CARACTERÍSTICAS DA FAMÍLIA *LAURACEAE*

A família *Lauraceae*, que de agora em diante neste texto será tratada apenas como laurácea, é considerada uma das famílias mais primitivas pertencentes à divisão *Magnoliophyta*. Tal fato se deve às suas características morfológicas e anatômicas que as aproxima de outras famílias como *Calycanthaceae*, *Idiospermaceae* e *Hernandiaceae* (CRONQUIST, 1988). As lauráceas apresentam-se amplamente distribuídas pelas regiões tropicais e subtropicais do planeta, principalmente nas florestas centro-americanas e sul-americanas sendo formadas por 50 gêneros e 2.500 a 3.000 espécies (METCALFE, 1987; ROHWER, 1993; WERFF e RICHTER, 1996).

3.3.1 Características gerais

Muitas espécies representantes dessa família são ricas em substâncias aromáticas e a grande maioria tem importância econômica relevante, principalmente na produção de madeira, óleos essenciais e frutos comestíveis e/ou ainda, fitossociológica, devido à sua grande representatividade e ampla distribuição (GOTTLIEB, 1972; KLEIN, 1974; RIZZINI, 1971).

Os primeiros registros sobre a utilização das lauráceas datam de 2.800 A.C, sendo originários da Grécia antiga. Isso influenciou o nome de muitos gêneros que fazem uma alusão àquela época. *Laurus L.*, por exemplo, vem do celta “lauer” que significa verde ou ainda “laus” que significa louvor e o gênero *Phoebe*, tem o seu nome relacionado ao deus Apolo. Outras espécies utilizadas desde a Grécia antiga são as pertencentes ao gênero *Cinnamomum Schaeffer*, que significa “caneleira” em grego (BARROSO *et al.*, 1978; COE-TEIXEIRA, 1980).

Essa família constitui um dos grupos taxonômicos de maior dificuldade para a caracterização das espécies, que mesmo pertencendo a diferentes gêneros, apresentam uma acentuada uniformidade morfológica (RECORD e MELL, 1924; RECORD e HESS, 1942; CASTIGLIONI, 1951). A maioria das chaves de identificação e dos estudos taxonômicos das lauráceas se vale dos seus caracteres florais (WERFF, 1991). Entretanto, em função da similaridade desses caracteres nos diferentes táxons, Werff e Richter (1996) sugerem que os estudos taxonômicos na família sejam feitos com base na combinação de caracteres anatômicos da casca, do lenho e do tipo de inflorescência.

Segundo Richter (1987) a estrutura da madeira das lauráceas, diferentemente da maioria das espécies de angiospermas dicotiledôneas, é considerada de aspecto uniforme, pois apresenta uma combinação de elementos anatômicos (fibras, vasos, parênquimas, etc.) que permite facilmente identificá-la dentre outras famílias (STERN, 1954). Record e Hess (1942) afirmam, entretanto, que devido a grande semelhança entre os diferentes gêneros existe dificuldade na identificação taxonômica do grupo.

Richter (1987) afirma ainda que a maioria das espécies de lauráceas apresenta células oleíferas/mucilaginosas e que isto serve, muitas vezes, como um elemento identificador dessas espécies. Entretanto, em espécies como *Beilschmiedia emarginata*, *B. rigida* (CALLADO e COSTA, 1997); *B. tawa*, *Aniba guianensis*, *A. robusta* (LEÓN e

ESPINOZA DE PERNÍA, 2000a, b) e *Ocotea rodiei* (RICHTER, 1987) não foi constatada a presença de tais células.

Nas lauráceas, os óleos essenciais e as mucilagens encontram-se depositados em células secretoras que em contraste com as estruturas multicelulares são individuais, distinguindo-se das demais células pelo conteúdo, forma, tamanho e espessamento da parede (SANTOS e OLIVEIRA, 1988; FAHN, 1990). Essas estruturas são consideradas homólogas, entretanto, alguns autores (FAHN, 1990; BAKKER, GERRITSEN e SCHAAF, 1992) sugerem que um tipo desenvolve-se a partir do outro. Bakker, Gerritsen e Schaaf (1992), por meio da reinvestigação estrutural, confirmaram que células de *Cinnamomum* contêm misturas lipofílicas e mucilaginosas, implicando um desencadeamento posterior em categorias distintas de células com óleo ou mucilagem.

3.3.2 O gênero *Licaria*

Licaria é um gênero neotropical que agrupa 38 espécies distribuídas desde o sul da Flórida, México até o sudoeste do Brasil e Bolívia. No Brasil é registrada a ocorrência de 20 espécies e duas subespécies, na sua maioria na região amazônica (KURTZ, 2000).

Quinet e Andreatta (2002) descrevem com detalhes esse gênero com base em informações disponíveis na literatura, bem como na análise de espécimes coletados no Estado do Rio de Janeiro:

- Árvores monoicas;
- Folhas alternas ou opostas, laxas no ápice dos ramos, sem papilas na epiderme abaxial das folhas;
- Inflorescência em panícula com terminações cimosas;
- Flores monoclinas, hipanto urceolado, não comprimido abaixo das tépalas, tépalas 6, em geral eretas, iguais face interna sem papilas;
- Androceu com 3 estames férteis, filetes em geral da mesma largura que anteras ou mais delgados, anteras bilocelares: 1^a e 2^a séries com estames ausentes ou transformados em estaminódios: 3^a série com 3 estames; par de glândulas na base dos filetes presentes, reduzidos, nunca fusionados, ou ausentes, anteras introrsas ou extrorso-apicais: 4^a série estaminodial ausente ou raro presente, com 3 estaminódios;

- Fruto bacáceo, parcialmente envolvido por cúpula grande em relação ao fruto, de margem dupla, tépalas decíduas.

3.3.3 Taxonomia

- Domínio: *eukaryota*
- Reino: *plantae*
- Sub-reino: *viridiaeplantae*
- Filo: *tracheophyta*
- Subfilo: *euphyllophytina*
- Infracilo: *radiatopses*
- Divisão: *magnoliophyta*
- Classe: *magnoliopsida*
- Subclasse: *magnoliidae*
- Superordem: *lauranae*
- Ordem: *laurales*
- Subordem: *lauraceae*
- Subfamília: *lauroideae*
- Tribo: *perseeae*
- Gênero: *licaria*
- Epíteto específico: *puchury-major* (Mart.) Kosterm.
- Nome botânico: *licaria puchury-major* (Mart.) Kosterm.

3.3.4 A espécie *puxuri* [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm., *Lauraceae*]

Segundo Marques (2001) os primeiros registros sobre o gênero *Licaria*, conhecido na linguagem como licari pelos indígenas que habitavam a Guiana Francesa se deu por volta de 1762, contudo não sendo verificado o registro da espécie *Licaria puchury-major*. Os estudos realizados com as sementes foram sumarizados por Gildemeister e Hoffman (1916). A empresa francesa de fragrâncias Roure Bertrand Duport, em 1920, realizou o primeiro estudo químico com identificação das substâncias contidas no óleo essencial das sementes e indicou a presença do safrol, eucaliptol e isoeugenol.

Em consonância com esses resultados, foi feito estudo comparativo realizado por Gottlieb (1956), que confirmou a presença de safrol (36%), eugenol (11,4%) no lugar de isoeugenol, eucaliptol (5,4%) e o ácido láurico (8,9%). Mors e Rizzini (1966) realizaram o primeiro estudo químico com os óleos essenciais das folhas e galhos finos, não especificando se nativos ou cultivados, e indicaram no óleo essencial das folhas: a presença de eucaliptol (47,6%), safrol (21,7%), α -terpineol (11,7%) e eugenol (1,7%). No óleo essencial dos galhos finos: eugenol (61,0%), safrol (20,1%) e eucaliptol (10,8%). Os resultados obtidos foram confirmados por estudo realizado por Seabra, Guimarães e Mors (1967).

O puxuri, *Licaria puchuri-major* (Mart.), Kosterm., conhecido também como pixuri, pixurim, puxuri-preto, puxuri-branco, pexorim e outros (REVILLA, 2002), pertencente à família Lauraceae, é uma planta de porte alto (25 a 30m de altura). Apresenta odor característico na casca, na madeira, nas folhas, nos frutos e nas sementes. Possui folhas alternas ou subopostas, cartáceas, subcoriáceas a coriáceas, elípticas a oblongas, aromáticas, comprimento médio de 11cm e largura média de 4,5cm, de ápice acuminado a ligeiramente caudado, base obtusa a subaguda, glabras, lustrosas na face adaxial, pardacentas e mais claras na face abaxial. Com inflorescências em panículas axilares; flores com perianto cilíndrico, lobos agudos; androceu com dois verticilos externos estéreis; anteras em número de 3, introrsas, férteis no verticilo interno; gineceu de ovário glabro, elipsoide, estilete curto e estigma obtuso. Fruto bacáceo, ovóide, com 3,5cm de comprimento médio e 1,5cm de diâmetro médio; endocarpo doce e aromático, inserido em uma cúpula espessa e rugosa, que o recobre até quase a sua metade quando maduro; cotilédones espessos e aromáticos (GRAÇA, 2003).

3.3.4.1 Utilização

No Brasil, alguns autores relatam a utilização do puxuri como um produto medicinal e também cosmetológico. Os diversos órgãos da planta têm caráter medicinal como estimulantes, carminativos estomacais, no tratamento de insônia. Segundo Matta (1913) e Rosas (1978), o cozimento das folhas verdes é usado contra o reumatismo. O chá da casca do caule é resolutivo e usado, também, contra problemas intestinais. É prática comum das populações tradicionais o uso de um chá feito com as raspas de semente, denominado de “abafado”.

Pesquisas têm sido desenvolvidas visando determinar o potencial da atividade antimicrobial de óleos essenciais. Himejima e Kubo (1992), por exemplo, relatam que a resistência das sementes de puxuri em se decompor na natureza, parece ser devido à sua composição química. Esses autores testando a atividade antifúngica de polygodial verificaram que a ação antimicrobial ficava aumentada por sua combinação com substâncias aromáticas tais como o safrol, o anetol e o metileugenol, presentes no óleo essencial de puxuri. Segundo Quintans-Júnior (2007), o puxuri está entre as 16 plantas estudadas que apresentam propriedades anticonvulsivas.

3.3.4.2 Composição química do óleo essencial de puxuri

O seu componente principal ou majoritário é o safrol, um éter fenílico que ocorre como constituinte volátil de óleos essenciais em algumas de plantas. Atualmente os dois maiores empregos para o safrol natural é a sua conversão química em heliotropina, um componente fixador de fragrâncias, e em butóxido de piperonila, um agente sinérgico e estabilizador do *pyrethrum*, cuja formulação constitui-se em um inseticida natural, biodegradável, usado no armazenamento e na conservação de alimentos na Europa, Estados Unidos e Japão. Além do safrol, foram encontrados diversos outros compostos, tais como o eugenol, metileugenol, cineol, α -terpineol, β -pineno. O óleo essencial do puxuri contendo safrol é encontrado em todas as partes dessa planta (lenho, galhos, ramos finos, folhas e sementes). Não foram verificados na literatura estudos sobre sua localização nas raízes.

3.3.4.2.1 Safrol

O safrol ou 4-alil-1,2-metilenodioxibenzeno, é um éter fenílico do grupo dos anilpropanoídeos, com fórmula molecular $C_{10}H_{10}O_2$ (Figura 3.2), ponto de ebulição de 232°C a 235°C e que solidifica a uma temperatura de 11°C. É um líquido levemente amarelo de odor característico, insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, tais como álcool, clorofórmio e éter etílico. Apesar de sua atividade carcinogênica *in vitro*, tem importância científico-tecnológica como precursor de uma variedade de produtos, tais como, fármacos, bioinseticidas biodegradáveis, fixadores de aroma e, mais recentemente, de drogas antitrombóticas e auxinas endólicas (PESCADOR *et al.*, 2000; RO-

SA *et al.*, 2000). Dele se obtêm diversos compostos (Figura 3.3), incluindo o piperonal, utilizado como fixador de perfumes, e o butóxido de piperonila (PBO), utilizado como agente sinérgico na composição de pesticidas biodegradáveis (MAIMOM, 2012). O butóxido de piperonila é usado para a estabilização das moléculas ativas do piretro, que resulta num produto com certificação “verde e biodegradável”, sem os riscos dos inseticidas sintéticos (MAIA, GREEN e MILCHARD, 1993; BRAGA, CREMASCO e VALLE, 2005; BANDONI e CZEPAK, 2008; MAIA e ANDRADE, 2009). O piretro é utilizado desde 1800, e a partir de 1828 na Pérsia e na antiga Iugoslávia, passou a ser processado comercialmente para controle de insetos (VIEGAS, 2003). É importante ressaltar sua futura utilização como precursor de novos produtos oriundos da indústria de química fina que se está estabelecendo no país (MAIA, RAMOS e LUZ, 1987). Na Tabela 3.2 estão apresentadas algumas das propriedades do safrol.

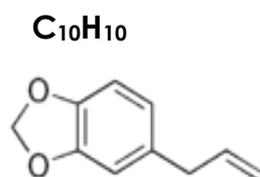


Figura 3.2 – Desenho representativo da fórmula molecular do safrol.

(Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Safrole>. Acesso em nov. de 2012)

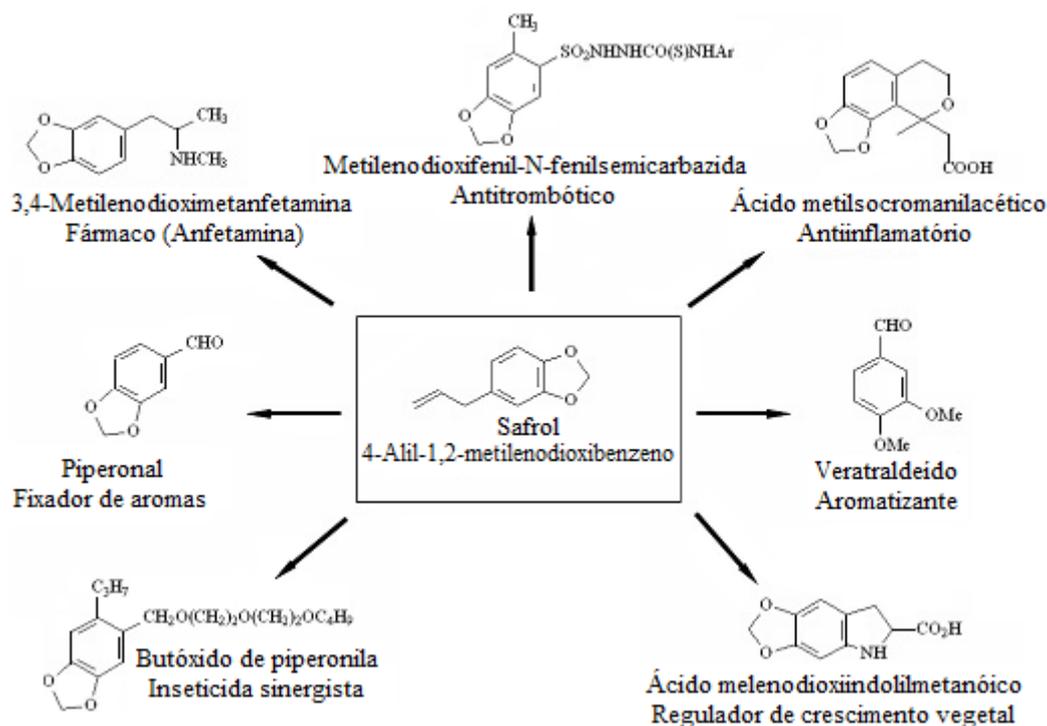


Figura 3.3 – Desenhos representativos dos derivados do safrol

(Fonte: BARREIRO e FRAGA, 1999; PESCADOR *et al.*, 2003)

Tabela 3.2 – Algumas propriedades do safrol

Propriedades	Valores
Massa molecular	162,18 g/g.mol
Fórmula bruta	C ₁₀ H ₁₀ O ₂
Densidade	1,096
Ponto de ebulição	232 a 234°C
Ponto de fusão	11°C
Índice de refração	1,5383

(Fonte: BUDAVARI, 1989)

A Tabela 3.3 apresenta a composição química da amostra representada pela Figura 3.4. Este gráfico representa um cromatograma do óleo essencial de puxuri, obtido por Maia e Zoghbi (1998) em sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS), evidenciando como sendo o safrol o seu componente principal.

Tabela 3.3 – Identificação dos componentes do óleo essencial de puxuri

Pico	Tempo de retenção	Componentes	Total (%)
01	0,400	Caproato de metila	-
02	0,413	α-Pineno	2,01
03	0,488	Sabineno	4,68
04	0,523	Mirceno	2,55
05	0,601	Limoneno	12,20
06	0,601	1,8-Cineol	21,12
07	0,658	γ-Terpineno	0,31
08	0,744	Linalol	0,22
09	0,881	Monoterpeno oxigenado (m/z) 154	0,23
10	0,902	4-Terpineol	0,70
11	0,932	α-Terpineol	10,71
12	1,000	Pelargonato de metila	-
13	1,138	Safrol	36,11
14	1,262	Eugenol	4,10
15	1,351	Metileugenol	3,60
16	1,640	Ácido dodecanoico	1,46

(Fonte: MAIA, RAMOS e LUZ, 1985)

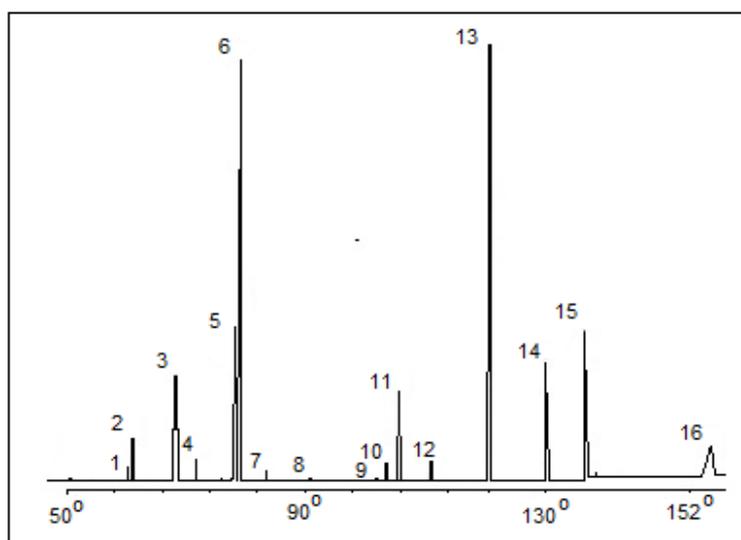


Figura 3.4 – Cromatograma do óleo essencial das sementes de puxuri em sistema CG/MS (Fonte: MAIA, RAMOS E LUZ, 1985)

3.3.5 Estado da arte sobre estudos realizados com *Licaria puchury-major*

Marques (2001) afirma que há registros do gênero *Licaria*, conhecido como *Licari*, desde 1726 pelos índios que habitavam a Guiana Francesa, embora não sendo encontrado nenhum registro da espécie *Licaria puchury-major*.

Robes (1799), Bonastre (1825) e Muller (1853) apud Graça (2010) foram os primeiros estudiosos desse gênero, embora não se tenha qualquer registro de estudos de natureza química dessa planta, realizaram os primeiros estudos documentados com essa espécie. Porém não realizaram nenhum estudo de natureza química com a mesma.

Em 1855, no Grão-Pará, surgem os primeiros registros no Brasil de uso do puxuri no combate a enfermidades, por exemplo, o pó das sementes, denominado de “pó de marfim” era usado contra uma doença trazida da Europa, o cólera morbus, sabidamente endêmica do norte de Portugal (BELTRÃO, 1997; 1999; 2000).

Matta (1913) estudando as sementes do puxuri encontrou óleo essencial e fixo, substâncias que descreveu como gordurosas sólidas, resina mole, matéria corante, amido, ácido volátil e sacarina. Dados desses estudos revelam que o óleo essencial de puxuri é de cor amarelada, possui gosto acre e amargo e cheiro ativo característico. Já o óleo fixo apresenta-se gorduroso com consistência e aspecto de manteiga de cacau.

Gildemeister e Hoffman (1916) sumarizaram os estudos desenvolvidos com as sementes de puxuri;

Roure Bertrand Duport, uma empresa francesa de fragrâncias, em 1920, realizou o primeiro estudo químico para identificação das substâncias contidas no óleo essencial das sementes. Este estudo indicou a presença de substâncias como o safrol, eucaliptol e isoeugenol.

Gottlieb (1956) realizou estudos comparativos que confirmou a presença de safrol (36%), eugenol (11,4%) no lugar de isoeugenol, eucaliptol (5,4%) e o ácido láurico (8,9%).

Mors e Rizzini (1966) foram os primeiros a realizar estudo químico com os óleos essenciais das folhas e galhos finos, não especificando se nativos ou cultivados, e indicaram no óleo essencial das folhas: a presença de eucaliptol (47,6%), safrol (21,7%), α -terpineol (11,7%) e eugenol (1,7%). No óleo essencial dos galhos finos: eugenol (61,0%), safrol (20,1%) e eucaliptol (10,8%). Os resultados obtidos foram confirmados por estudo realizado por Mello e Carlini (1973) estudaram os efeitos farmacológicos dos constituintes presentes no óleo essencial das sementes.

Maia (1973) estudou os extratos benzênico e etanólico da madeira cultivada proveniente dos galhos grossos (conforme metodologia) e identificou as substâncias: aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído e mais três não identificadas.

Silva *et al.*, (1973) realizaram o estudo intitulado “Arylpropanoids from *Licaria puchury-major*”.

Laux (1974) realizou trabalho com o extrato benzênico das cascas da madeira provenientes dos galhos grossos (conforme metodologia) e identificou as substâncias: sitosterol + stigmasterol, safrol, eugenol, 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (lique-xantona), 1-8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantra-quinona.

Laux (1974) realizou estudo químico com os líquens impregnados na casca da madeira e identificaram duas substâncias: 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liqexantona) e 1-8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilan-traquinona (fisciona), constatando que estas são metabólitos do líquen *Graphina confluens* (Fée) Müll.

Dallmeier e Carlini (1981) estudaram os efeitos farmacológicos do eugenol.

Carlini, Oliveira e Oliveira, (1983) estudaram o óleo essencial das sementes e comprovaram que houve redução da atividade motora e anestésica de ratos. Com o hidrolato (mistura residual de água + óleo essencial), observaram que ocorreu proteção contra as convulsões induzidas por choque elétrico e ainda potencializam-se os barbitu-

ratos utilizados para fazê-los dormir. Constataram que os efeitos farmacológicos são atribuídos ao safrol, eugenol e metileugenol presentes no óleo essencial.

Maia e Ramos (1985) estudaram a composição química do óleo essencial de puxuri extraído de sementes, por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, e identificaram vários componentes, dos quais se destacam: safrol (36,11%), 1,8-cineol (21,12%), limoneno (12,20%) e α -terpineol (10,71%), constituindo-se, portanto, nos principais componentes do óleo essencial dessa planta.

Himejima e Kubo (1992) realizaram estudo sobre a avaliação antimicrobiana dos extratos hexânicos das sementes e identificaram as substâncias presentes que foram os compostos fenólicos: safrol, metileugenol, eugenol e anetol; monoterpenos: α -terpineol, 1,8-cineol, 4-terpinol, geraniol, limoneno, γ -terpineno e lilanol; o sesquiterpeno cariofileno; além do ácido láurico. E descreveram que as substâncias testadas in bruto não mostraram atividade contra os micro-organismos testados; somente quando fracionadas.

Graça (2003) realizou estudo etnobotânico em algumas comunidades produtoras ao longo de igarapés, no município de Borba-AM, onde fez levantamentos relativos a espécie, tais como, a forma e época de colheita.

Graça (2010) avaliou as atividades antioxidantes, antimicrobiana e citotóxica (testes de letalidade e hemolítico) do extrato do puxuri. As amostras eram os óleos essenciais das flores e folhas, com seus respectivos hidrolatos. Na avaliação antioxidante, a amostra que apresentou maior teor de fenólicos totais foi o óleo das folhas. Nenhuma amostra dos extratos aquosos e dos hidrolatos apresentou toxicidade. O melhor resultado frente ao teste hemolítico foi o do extrato aquoso do caule, sem hemólise em nenhuma concentração. Os óleos das flores e folhas apresentaram hemólise na concentração (1 μ g/mL), sendo considerada baixa a citotoxicidade.

Na Tabela 3.4 estão sistematizados, cronologicamente, alguns estudos já realizados com a espécie. Muitas das substâncias descritas como existentes nas diversas partes da *Licaria puchury-major* estão apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Estudos realizados com a espécie *Licaria puchury-major*

Data	Autor	Objeto de estudo	Substâncias encontradas
1799	ROBES	Sementes	Não fez estudo químico
1853	BONAITRE e MULLER	Sementes	Substância gordurosa sólida, resina mole, matéria corante, amido, ácido volátil e sacarina.
1913	BONAITRE <i>apud</i> MATTA	Óleo essencial das sementes e óleo fixo	Substância gordurosa sólida, resina mole, matéria corante, amido, ácido volátil e sacarina.
1916	GILDEMEISTER e HOFFMANN	Sementes	Não fez estudo químico.
1920	A firma francesa ROURE-BERTRAND	Óleo essencial das sementes	Safrol, eucaliptol, isoeugenol.
1956	GOTTLIEB	Óleo essencial das sementes	Safrol (36%), eucaliptol e eugenol (11,4%), ácido láurico.
1966	MORS e RIZZINI	Folhas	Eucaliptol, safrol, α -terpineol, eugenol.
		Galhos finos	Eugenol, safrol, eucaliptol.
1967	SEABRA <i>et al.</i>	Folhas	Eucaliptol, safrol, α -terpineol, eugenol.
		Galhos finos	Eugenol, safrol, eucaliptol.
1973	MAIA	Extrato benzênico e etanólico do caule	Aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico e 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído e mais 3 substâncias não identificadas.
	MAIA	Caule.	Aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, o álcool 3,4-metilenodioxicinâmico; aldeído siríngico, safrol, eugenol.
	MELO e CARLINI	Semente.	Eugenol
1974	LAUX	Extrato benzênico da casca do caule.	Sitosterol + stigmaterol, safrol, eugenol, 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona), 1-8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilan-traquinona (fisciona).
		Líquens da casca do caule	1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona).
		Líquens da casca do caule	1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona).
1983	CARLINI	Semente e Hidrolato	Safrol, eugenol, metileugenol, 1,8-cineol, eugenol.
1985	MAIA <i>et al.</i>	Óleo essencial das sementes	Safrol, 1,8-cineol, limoneno, α -terpineol, eugenol, metileugenol.
1992	HIMEJIMA e KUBO	Extrato das sementes com hexano.	Safrol, metileugenol, eugenol e anetol; α -terpineol, 1,8-cineol, 4-terpineol, geraniol, limoneno, γ -terpineno e linalol, cariofileno além do ácido láurico.
2003	GRAÇA	Estudo Etnobotânico	Não fez estudos químicos
2010	GRAÇA	Atividades antioxidante, citotóxica e antimicrobiana.	Não fez estudos químicos

(Fonte: GRAÇA, 2010)

Tabela 3.5 – Substâncias químicas existentes em *Licaria puchury-major*

Constituintes Químicos								
Tipos de extratos/Localização na planta								
Classes Químicas	Óleo essencial das sementes	Hidrolato do óleo essencial das sementes	Extrato hexânico das sementes	Óleo essencial das folhas	Óleo essencial dos galhos grossos	Extrato benzênico dos galhos grossos	Extrato benzênico da casca dos galhos grossos	Extrato benzênico do líquen da casca dos galhos grossos
Compos- tos Fenó- licos	Safrol	Safrol	Safrol	Safrol	Safrol	Safrol	Safrol	
	Eugenol	Eugenol	Eugenol	Eugenol	Eugenol	Eugenol	Eugenol	
	Metileugenol		Metileugol					
			Anetol					
Monoter- penos	Eucaliptol (1,8-cineol)		Eucaliptol (1,8-cineol)	Eucaliptol (1,8-cineol)	Eucaliptol (1,8-cineol)			
	α -terpineol		4-terpineol	α -terpineol				
	4-terpineol		4-terpineol					
	γ -terpineno		γ -terpineno					
	Limoneno		Limoneno					
	Linalol		Linalol					
Sesquiter- penos			Geraniol				1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilontraquinona	1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilontraquinona
Outros			Cariofileno					
						Aldeído siringico		
						Aldeído 3-4-metileno dioxicinâmico		
						Álcool 3-4 metileno dioxicinâmico		
							Stigmasterol	
							Stigmasterol.	
							1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona	1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona

(Fonte: GRAÇA, 2010)

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E CENTESIMAL DE SEMENTES DE PUXURI

3.4.1 Caracterização física

Uma forma precisa de informações de que as indústrias necessitam para desenvolver máquinas e equipamentos para operações, por exemplo, de transporte, armazenagem, seleção, prensagem, filtração, de um dado tipo de material visando minimizar as perdas causadas por projetos inadequados e ineficientes podem ser obtidas das propriedades físicas desse material. No caso de sementes, as perdas devidas ao uso de máquinas ou equipamentos inadequados podem ser significativas na produção.

Quando o objeto de estudo são as propriedades térmicas de um biomaterial ou bioproduto (sementes e grãos, por exemplo) é necessário conhecer algumas de suas características físicas tais como as dimensões médias (comprimento, largura e espessura), nº de sementes por quilo, massa por semente, as densidades real e aparente, porosidade, esfericidade e ângulo de repouso, por exemplo. Por isso, as propriedades físicas desempenham um importante papel no desenvolvimento de processos e equipamentos com a finalidade de melhorar a produção a partir das matérias-primas, agregando, assim, valor às mesmas, especificamente quando se trata de matérias-primas que compõem o cenário agrícola de pequenos produtores.

3.4.2 Composição centesimal

Vários componentes fazem parte da composição química de uma planta, os quais conferem as suas características de cor, de sabor e de flavor, além dos efeitos nutricionais e nutracêuticos. Centenas de componentes, resultantes do metabolismo secundário do vegetal, podem estar presentes em seus tecidos, mas a grande maioria se apresenta em quantidades muito pequenas quando expressos em peso. Dentre os componentes mais importantes presentes nos vegetais, destacam-se: umidade, carboidratos, lipídios, proteínas, enzimas, pigmentos, vitaminas, taninos e minerais. Em geral, esses componentes apresentam-se em proporções diferentes nos diferentes vegetais, mas em vegetais de uma mesma espécie possuem composição claramente definida, a qual é característica da planta (HARBONE e WILLIAMS, 2000; RODRIGUES, ZAMBIAZZI e FERRI, 2012).

3.5 O PROCESSO DE SECAGEM

3.5.1 Considerações gerais

A secagem é uma operação industrial usada para reduzir água contida em um material fazendo com que a atividade biológica dessa água diminua a valores que possibilitem aumentar o tempo de conservação e a vida útil do material facilitando o manuseio, o transporte e o seu armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes aromáticos, à temperatura ambiente, por longos períodos de tempo e oferece proteção contra a degradação enzimática e contra a degradação por oxidação (PARK, YADO e BROD, 2001).

É uma das mais antigas operações unitárias industriais e quase sempre é parte fundamental dos mais diversos processos utilizados em indústrias agrícolas, de cerâmica, química, alimentícia, farmacêutica, madeireira e de seus derivados; mineral e de polímeros. É uma das operações mais complexas e menos entendida, dada à grande dificuldade e pouca eficiência na descrição matemática dos fenômenos envolvidos no processo, ou seja, a transferência simultânea de calor, massa e quantidade de movimento no material (BROD, 2003).

3.5.2 Importância da secagem

As razões para o uso da secagem são tantas quanto são os materiais que podem ser submetidos a este processo (BROD, 2003). Seca-se um material ou produto para dar a ele, principalmente, uma melhor qualidade mantendo suas propriedades físicas e químicas, com a redução da sua umidade a valores tais que não exerçam papel biológico, inibindo a ação de agentes de deterioração como os microrganismos, e também, reduzir a massa do material e, conseqüentemente, o custo de transporte (BELGHIT, KOUHILA e BOUTALEB, 2000). Segundo Cheftel, Cheftel e Besançon, (1977), a baixa atividade de água nos alimentos desidratados não permite que haja a proliferação de microrganismos, inibindo, então, a maioria das reações químicas e enzimáticas causadoras de possíveis alterações das características desejáveis desses alimentos.

Segundo Foust *et al.* (1982) a secagem é uma das operações industriais mais comuns e, em geral, constitui-se no último estágio do processamento de um produto

antes de sua classificação e embalagem. Richardson e Harker (2002) concordam e apresentam, assim como Cook e Dumont (1991), alguns motivos para o uso da secagem em processos industriais:

1. Redução do peso do material e conseqüentemente dos custos de transporte;
2. Redução da umidade até valores ótimos, abaixo dos quais não seja possível haver a proliferação de micro-organismos;
3. Propiciar condições de armazenagem por longo período de tempo ao produto;
4. Concentrar as suas substâncias de interesse para mudar ou mesmo melhorar o sabor e agregar valor ao produto
5. Produção de um material mais apropriado para um determinado uso;
6. Obtenção de propriedades mais precisas.

3.5.3 Conceitos e definições

3.5.3.1 Secagem

É consenso nos textos específicos que a secagem é uma operação de eliminação ou de redução da umidade de um material sólido, por meio da evaporação, utilizando energia térmica (MUJUNDAR e MENON, 1995; MUJUMDAR, 1987; KEEY, 1978; KNEULE, 1976; KEEY, 1992; NONHEBEL e MOSS, 1971). Na prática, o líquido a ser retirado durante a secagem é a água (umidade) e o gás empregado para retirar e transportar essa umidade é o ar, denominado de agente de secagem. No caso específico dos vegetais, a água é o resultado da translocação da seiva (bruta e elaborada), desde as raízes até as folhas e destas até as raízes, e que ocorre na planta preenchendo os seus espaços celulares e intercelulares. A seiva é a combinação de água mais solutos, mas fisicamente é considerada como sendo apenas água.

Com base nas afirmações desses autores, pode-se inferir que o processo de secagem implica remover um líquido (umidade) do interior de um material para um meio gasoso externo insaturado e que nesse processo a vaporização do líquido ocorre a uma temperatura inferior aquela de sua ebulição, na pressão de trabalho do sistema considerado. Para que ocorra secagem é necessário que se forneça calor ao sistema fazendo evaporar a umidade do material e que haja a remoção do vapor d'água formado na superfície do material a ser secado. A Figura 3.5 ilustra simplificada esse processo.

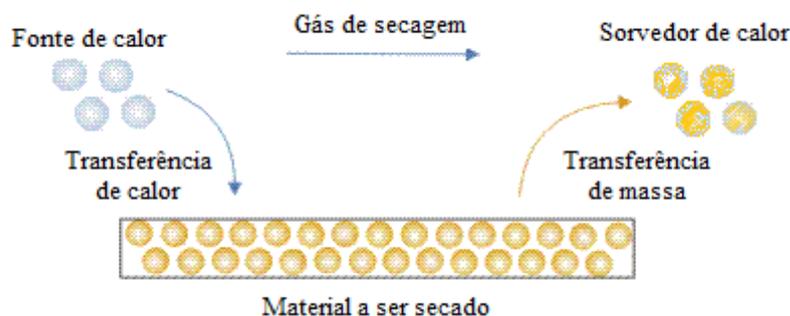


Figura 3.5 – Esquema simplificado do processo de secagem
(Fonte: www.thermopedia.com. Acesso em nov. 2012. Adaptado)

3.5.3.2 Tipos de água nos biomateriais ou bioprodutos

Nos biomateriais ou bioprodutos, tais como sementes e grãos, são encontrados quatro tipos diferentes de água, em função da natureza das ligações físico-químicas existentes entre os componentes do material e as moléculas de água, correspondentes aos diferentes níveis de hidratação, ou seja, a molécula de água comporta-se na realidade como um “microímã”, com um polo positivo e um negativo (LASSERAN, 1978).

- **Tipo 1** – É constituído por uma camada monomolecular de água ligada a certos grupamentos moleculares de matéria biológica fortemente polarizada, como o grupo de hidroxilas. Também chamada de água de constituição química, por estar ligada quimicamente à matéria biológica, só pode ser removida em condições de aquecimento extremo utilizadas para determinação de umidade em laboratório.
- **Tipo 2** – É constituído por uma camada polimolecular de água que se fixa sobre a camada monomolecular precedente. Essas diferentes camadas moleculares, unidas à matéria por meio de ligações eletromagnéticas (forças de Van der Waals), constituem a água pseudolíquida, não solvente, sem papel biológico e fortemente adsorvida. Esses dois primeiros tipos de água correspondem a níveis de hidratação relativamente baixos, de 0 a 13%, em base seca, dependendo da temperatura e do grão, e não são retirados durante a secagem, pois são biologicamente inertes.
- **Tipo 3** – É constituído de água líquida adsorvida sob tensão osmótica. Denominada de água osmótica, esta água exerce importante papel biológico, pois permite reações enzimáticas e o desenvolvimento de fungos nos materiais. Correspon-

de a níveis de hidratação que vão de 13 até próximo de 30% de umidade, em base seca. Corresponde ao limite entre a água fortemente “adsorvida” (segundo tipo) e a “osmótica” ou “solvente” (terceiro tipo) é o ponto de estabilização definitiva. Este tipo de água não oferece dificuldades para ser evaporada, porém, em função da espessura do material (grão), na secagem a sua migração no interior do endosperma ocorre por diferença de pressão osmótica de célula para célula. Assim, a secagem defronta-se com um problema de difusão de água por ocasião da evaporação, principalmente dos últimos 10 pontos percentuais de umidade, já que as paredes celulares, semipermeáveis, representam obstáculo ao escoamento da água.

- **Tipo 4** – Denominada de água livre ou de capilaridade é a água que se encontra dentro do material ocupando os seus espaços celulares e intercelulares, e é mantida por forças capilares de fraca intensidade por causa da tensão superficial na interface sólido-líquido. Ela tem as mesmas propriedades da água líquida e apresenta grande mobilidade, podendo ser retirada com facilidade durante a secagem. Movimenta-se por capilaridade devido ao gradiente de umidade entre o interior e o exterior do material, no caso de material lenhoso (caule e ramos). Apresenta níveis de hidratação acima de 30% de umidade e retida mecanicamente pelas paredes celulares do grão. Sua presença, juntamente com a água “osmótica”, igualmente solvente, torna os grãos totalmente inaptos para a conservação. Apesar de alguns autores admitirem outra classificação, a essência do fenômeno é a mesma (LASSERAN, 1978; PERES, 2001; ELIAS, 2002).

Todos os produtos agrícolas contêm água, em maior ou menor quantidade. O aquecimento direto da amostra em estufa a 105°C é o processo básico para se determinar o teor de água de um material, e essa determinação é uma das medidas mais importantes na análise de um material biológico. A estabilidade, a qualidade e a composição de um biomaterial, como um produto agrícola, por exemplo, estão diretamente relacionadas com o seu teor de água (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

3.5.4 Teoria da secagem

Durante a secagem o material úmido ao entrar em contato com ar insaturado sofre um decréscimo do seu teor de umidade, e conseqüentemente, ocorre a umidificação do ar ambiente. Durante esta fase, dois mecanismos ocorrem simultaneamente (MUJUMDAR e MENON, 1995):

1. Transferência de energia (calor) do ambiente no entorno do material para evaporar a umidade superficial. Este processo depende de condições externas, como temperatura, umidade e corrente do agente secante;
2. Transferência da umidade interna para a superfície do material, e em seguida a evaporação devido ao primeiro processo. Este processo depende das condições internas do material e é função de sua natureza física, da temperatura e do seu teor de umidade. Qualquer um desses mecanismos pode ser um fator limitante governando a taxa de secagem.

Ao penetrar no secador, o ar, já aquecido, encontra o material úmido, e neste momento, predomina no ambiente um gradiente de temperatura, havendo, então, transferência de calor e de massa tanto no interior do sólido quanto na camada limite do agente de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986). Inicialmente o potencial do agente secante é elevado, mas tende a diminuir ao final do processo devido ao aumento contínuo de sua umidade. Após o contato material-ar há a equalização da temperatura, e a temperatura da superfície do sólido é a temperatura de bulbo úmido do ar, a qual permanece constante, bem como também a taxa de secagem (KNEULE, 1966).

A taxa de secagem depende, principalmente, da velocidade com que a umidade evapora quando entra em contato com o ar. Inicialmente a umidade que evapora é a da camada superficial do material e à medida que o mesmo vai sendo aquecido ocorre a migração da umidade desde o seu interior até a superfície (KEEY, 1978).

Durante a secagem a água é transportada do interior do material até a sua superfície e daí evapora para o ambiente (ALONSO, 2001; BROD, 2003), sendo os mecanismos mais importantes para isso:

- O movimento de água líquida sob efeito da força gravitacional (desprezível na secagem de bioprodutos);

- A migração capilar da água líquida sob a ação da tensão superficial, sendo a difusão de água líquida sob o efeito de um gradiente de umidade, conforme a Lei de Fick¹;
- A difusão de água líquida adsorvida sobre as superfícies internas dos poros vazios (somente para teores de umidade muito baixos);
- A difusão de vapor sob o efeito de um gradiente de pressão parcial de vapor de água, ocorrendo o escoamento de água pela diferença de pressão total entre o interior e o exterior do material e,
- A migração de água líquida ou na forma de vapor, sob o efeito de um gradiente de temperatura.

Durante a secagem o calor é transmitido por convecção, condução ou radiação, ou pela combinação destes mecanismos. Independentemente do mecanismo envolvido, o aquecimento se dá de fora para dentro do material. Somente na secagem por microondas, o calor é gerado internamente e, conseqüentemente, provoca temperaturas mais elevadas no interior do material do que na sua superfície produzindo um gradiente que induz um fluxo de calor do interior até a superfície externa (COSTA, 1999).

A transferência de massa ocorre com a umidade na forma líquida ou na forma de vapor, ou em ambas, dentro do material, ou como vapor desde a superfície úmida para o ambiente. Os gradientes de umidade dependem do mecanismo de migração do fluido dentro do sólido (KEEY, 1978; PERRY e CHILTON, 1973).

3.5.5 Cinética de secagem

A cinética de secagem consiste no estudo da variação do teor médio de umidade e temperatura média com relação ao tempo. Esse estudo permite que se determine a quantidade de água evaporada, o tempo de secagem e o consumo de energia envolvida no processo. A variação do teor de umidade e da temperatura do material, geralmente, é controlada pela transferência de calor e de massa entre a superfície e o interior do sólido e o seu entorno (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

A velocidade de evaporação de um líquido presente em um material sólido sob certas condições, normalmente, não pode ser prevista teoricamente. A verificação da

¹ A Lei de Fick expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK; YADO; BROD, 2001).

influência das condições externas no processo de secagem deve ser feita por meio de práticas experimentais, com o material na forma apropriada e sob condições de processamento conhecidas e obter, inicialmente, dados relacionados aos teores de umidade do material e ao tempo de secagem (COSTA, 1999). A partir desses dados, se podem construir as curvas de secagem.

Com os valores do decréscimo da massa ao longo do tempo, durante o processo em condições constantes, os teores de umidade do material em base seca X_{bs} e em base úmida X_{bu} e a taxa de secagem em base seca W_{bs} , podem ser estimados usando-se as Equações (3.1, 3.2 e 3.3), respectivamente, nas quais: m é a variação média da massa de sólidos durante o processo; m_{ss} é a massa de sólido seco, obtida posteriormente por método direto de análise; m_i é a massa média dos sólidos no início da operação; X_{bs} é o teor de umidade na base seca; X_{bu} é o teor de umidade na base úmida; A , é a área efetiva de secagem e W é a taxa ou velocidade de secagem.

$$X_{bs} = \left(\frac{m - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \quad (3.1)$$

$$X_{bu} = \left(\frac{m - m_{ss}}{m_i} \right) \quad (3.2)$$

$$W_{bs} = - \frac{m_{ss}}{A} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3.3)$$

3.5.6 Curvas de secagem

Diferentes composições, estruturas e formas, tornam os vários produtos muito diferentes entre si e isso faz com que as condições de secagem sejam também muito diferentes, considerando-se as propriedades do ar de secagem e a forma como se dá o contato ar-produto. Por exemplo, a secagem com ar quente na superfície de um leito de partículas é um caso (a água estando situada dentro das partículas), o fluxo de ar passando por uma quantidade de partículas em suspensão é outro (BROD, ALONSO e PARK, 1999).

Quando o material entra em contato com o ar quente ocorre a transferência do calor do ar para o material devido ao gradiente de temperatura existente entre ambos. Ao mesmo tempo, a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície do material faz que haja transferência de matéria (massa) para o ar na forma de vapor d'água. Uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água e a outra parte para aquecer o material elevando a sua temperatura (DAUDIN, 1983).

O aumento das transferências simultâneas de calor e de massa no decorrer da secagem permite estabelecer uma divisão esquemática no comportamento da secagem em três fases, como demonstrado nas Figuras 3.6 e 3.7, em que são apresentadas as curvas do teor de umidade (X) do produto e do fluxo de secagem, ao longo do tempo, para um experimento utilizando ar de propriedades constantes.

3.5.6.1 Curva típica de secagem convectiva

Nos processos de secagem os dados experimentais são representados por meios de curvas que relacionam o teor de umidade com o tempo. A Figura 3.6 mostra uma curva típica de secagem convectiva.

No início da secagem, a mudança do teor de umidade do sólido com o tempo é dado pelo segmento AB. Decorrido certo tempo, a relação $X = f(t)$ torna-se linear. O segmento BC, a taxa de secagem que corresponde à inclinação da reta, permanece constante. O teor de umidade diminui com o tempo até atingir o ponto C (ponto crítico). A partir do ponto C, segmento CD, forma-se uma curva que se aproxima assintoticamente do teor de umidade de equilíbrio (X_{eq}) (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

3.5.6.2 Curva de fluxo de secagem

Embora a curva mostrada na Figura 3.6 demonstre claramente como são obtidos os dados de secagem, a curva de fluxo de secagem mostrada na Figura 3.7 é mais descritiva do processo de secagem. Na prática, o diagrama de fluxo de secagem, curva $W = f(X)$ representado pela Figura 3.7 é muito útil, embora apresente incertezas, pois é susceptível a flutuação dos resultados (FOUST *et al.*, 1982).

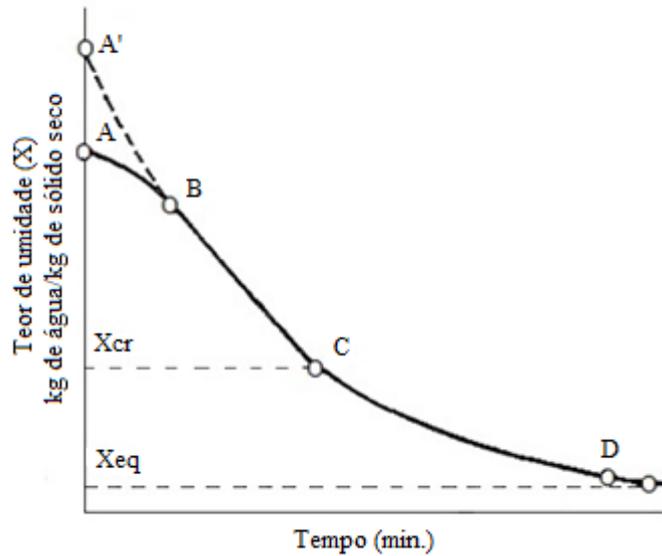


Figura 3.6 – Curva típica de secagem convectiva
(Fonte: STRUMILLO e KUDRA, 1986)

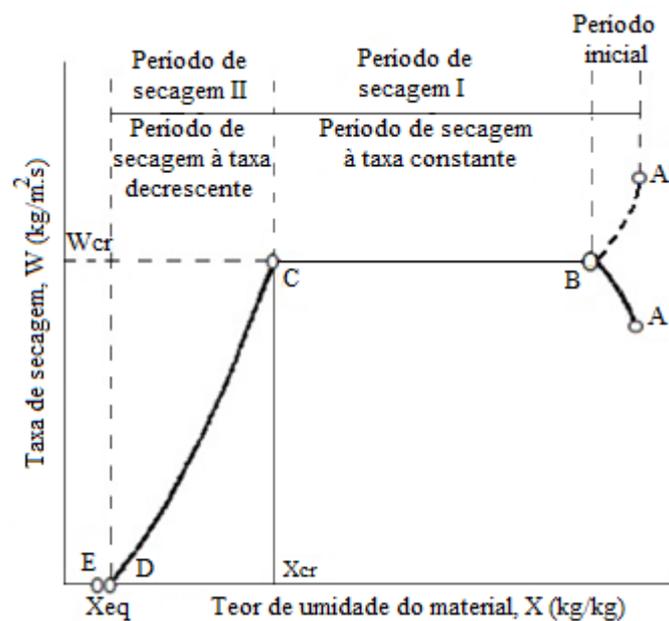


Figura 3.7 – Curva de fluxo de secagem
(Fonte: STRUMILLO e KUDRA, 1986)

- **Trecho AB (fase inicial da secagem)** – o sólido e sua superfície estão cobertos por uma camada líquida cuja temperatura é menor que àquela de equilíbrio. O sólido é aquecido desde uma temperatura T_0 até a temperatura T_s ou T_{ws} (temperatura de bulbo úmido). A taxa de secagem no intervalo entre os pontos A e B aumenta até que a temperatura da superfície atinja o valor correspondente à linha BC.

- **Trecho BC (período de secagem à taxa constante)** – corresponde ao período de velocidade constante que termina quando o sólido atinge o teor de umidade crítica, X_{cr} .
- **Trecho CD (1º período de secagem à taxa decrescente)** – quando $X < X_{cr}$ a quantidade de umidade que chega à superfície do material decresce gradualmente. Como resultado, a pressão de vapor na superfície do material também decresce. Nesta fase, na maioria dos casos, a velocidade decresce linearmente – zona de secagem da superfície insaturada.
- **Trecho DE (2º período de secagem à taxa decrescente)** – zona em que o movimento interno da umidade é o mecanismo controlador do processo; a secagem cessa quando a pressão de vapor do líquido contido no sólido é igual a pressão parcial de vapor d'água no gás secante afluyente. Nestas condições a umidade do sólido atinge o valor X_{eq} (teor de umidade no equilíbrio), cujo valor não se alterará, independentemente do tempo, desde que as condições de secagem (temperatura, umidade relativa e velocidade do gás de secagem não sejam modificadas).

O comportamento da secagem representado nas curvas à taxa decrescente depende das características intrínsecas de cada material, enquanto a forma das curvas no primeiro e segundo períodos de taxa de secagem, bem como as relações entre os dois períodos, dependem das condições de transferência de massa na camada limite (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

3.5.7 Secagem de plantas aromáticas

Muitos bioprodutos quando submetidos à secagem podem sofrer um processo significativo de degradação de sua qualidade. O tempo de secagem e a temperatura de trabalho parecem ser os fatores principais causadores dessa degradação, além de tratamentos prévios de natureza física ou química a que muitas vezes são submetidos esses produtos. O controle do processo de secagem é importante para as matérias-primas que geram produtos para os quais a qualidade dependa da manutenção de componentes voláteis, mesmo quando submetidos a operações sequenciais de processamento.

Antes de qualquer processo de extração dos óleos essenciais as matérias-primas passam por tratamentos prévios, tais como acondicionamento, secagem e armazenamen-

to, que devem ser conduzidos de maneira a garantir maior eficiência na obtenção dos óleos essenciais. Esses tratamentos podem ocasionar perdas em termos quantitativos e qualitativos no óleo extraído.

Mudanças nas características do óleo podem ocorrer desde a colheita da planta até o seu processamento, em função das condições operacionais de trabalho (temperatura e pressão, por exemplo, que são os parâmetros do processo de secagem mais influentes na qualidade do produto final). A manutenção do material sob atmosfera seca, isto é a baixas temperaturas e baixas umidades relativas e livre da circulação de ar durante o armazenamento, pode reduzir as perdas, mas essa redução somente será sentida se o material for processado imediatamente após a colheita (COSTA, 1999).

Dados da literatura indicam que as plantas aromáticas perdem muito mais compostos de interesse durante a secagem do que no período de armazenamento do material seco, antes de ser submetido à destilação. Este fato pode ser explicado com base na maior quantidade de água retida nas células do material por ocasião dos primeiros estágios da secagem. A umidade, por difusão, migra até a superfície arrastando o óleo essencial e daí ambos desprendem-se para o ambiente, favorecendo desta forma o processo de perda desses compostos.

Com o decréscimo do teor de umidade a difusão diminui, tornando-se praticamente nula, se o material for secado e armazenado em ambiente climatizado (mantidos constantes os valores da temperatura e da umidade relativa do ar) até atingir o equilíbrio higroscópico com o ambiente. Assim, as perdas de constituintes irão depender de fatores relacionados ao método de armazenamento, condições do material e da composição química de seu óleo.

No caso específico de um biomaterial, a secagem deve ser bem conduzida para que a umidade seja reduzida a teores que inibam a sua degradação, como dito anteriormente, mas que seja mantida a sua integridade quanto às propriedades físicas e químicas do material. Mudanças nessas propriedades podem melhorar algumas características desejáveis do produto final, contudo é possível que ocorram tanto a redução de nutrientes quanto modificações em suas propriedades organolépticas (BARBOSA-CÁNOVAS; VEGA-MERCADO, 1996). Isso demonstra que a secagem é uma operação unitária complexa, que envolve vários fatores que se não forem bem controlados podem afetar, além do rendimento do processo, as características intrínsecas de um material.

Perdas também podem ocorrer quando da redução de tamanho do material para a extração pelo uso de moinhos de alta velocidade de rotação, por exemplo. A extensão dessas perdas depende da velocidade de circulação do ar no sistema, do calor gerado na operação e do consequente aumento da temperatura do material, e da composição química do óleo essencial, principalmente sua faixa de ebulição e resistência à oxidação. Outras alterações dizem respeito ao aparecimento de substâncias resinosas, colorações e odores diferentes, resíduos não voláteis, além de decréscimos na solubilidade, formação de novos compostos voláteis e polimerizações ocasionadas por oxidação ou por mecanismos outros ainda não bem conhecidos (GUENTHER, 1972).

Segundo Brod (2003) o aumento da temperatura da amostra pode causar a caramelização ou decomposição dos açúcares, a perda de voláteis ou ainda a oxidação dos lipídios. Dessa forma, é importante uma avaliação acurada quanto à escolha do método mais adequado para cada tipo de material.

3.5.8 Modelos matemáticos de secagem

Na literatura são apresentados e discutidos vários mecanismos, métodos e modelos matemáticos, tanto teóricos quanto semiteóricos e empíricos, propostos para o estudo da secagem de material higroscópico em camada fina.

Os modelos de secagem com base na teoria de difusão de líquidos têm sido usados por muitos pesquisadores na secagem de bioprodutos, como os alimentos, por exemplo, (IGBEKA, 1982; SERENO e MEDEIROS, 1990; QUEIROZ e NEBRA, 1997). Contudo, muitas suposições são consideradas para a aplicação desses modelos, como por exemplo, considera-se desprezível o encolhimento do material secado; não se verifica o efeito de capilaridade; ocorre de imediato o equilíbrio térmico entre material e o ar de secagem sendo considerados desprezíveis os efeitos da transferência de calor e de massa.

Os modelos semiteóricos são geralmente derivados da simplificação da segunda lei de Fick ou de modificações de modelos simplificados. Esses modelos oferecem, frequentemente, facilidade de uso, sendo válidos somente para faixas de temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e teor de água em que eles foram obtidos, não fornecendo, entretanto, indicações sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos, considerando, ainda, que todo processo de secagem ocorre somente

no período de taxa decrescente (PANCHARIYA, POPOVIC e SHARMA, 2002; ÖZDEMIR e DEVRES, 1999).

Dentre os modelos semiteóricos, os de Page, Page modificado, Henderson e Pabis, Logarítmico, Aproximação da difusão, Dois termos (HENDERSON, 1974) e Exponencial de dois termos têm sido frequentemente utilizados para a modelagem matemática da cinética de secagem de produtos agrícolas (CORRÊA *et al.*, 2007; DOYMAZ, 2004; 2007; MOHAPATRA e RAO, 2005; LAHSASNI *et al.*, 2004; MIDILLI, KUCUK e YAPAR, 2002; PANCHARIYA, POPOVIC e SHARMA, 2002; ÖZDEMIR e DEVRES, 1999).

Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o teor de água do produto e o tempo de secagem. Eles negligenciam, contudo, os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm qualquer significado físico. Dessa forma, os modelos empíricos não fornecem uma perspectiva dos importantes processos que ocorrem durante a secagem, embora, em alguns casos, possam descrever as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (KEEY, 1972).

Os modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representar a cinética de secagem são dois: os puramente convectivos e os difusivos. A formulação desses modelos, desenvolvida a partir da análise do comportamento de secagem de uma única partícula, geralmente considera todos os parâmetros de transporte constantes, possibilitando uma descrição similar da taxa de secagem (MAYTA, MASSARANI e PINTO, 1996).

Na Tabela 3.6 são apresentados alguns modelos matemáticos usados para determinar a cinética de secagem, nas quais: X_r é razão de umidade, adimensional, t é o tempo de secagem, em horas, k , k_0 e k_1 são as constantes de secagem, em h^{-1} e a , b , c e n são os coeficientes dos modelos.

3.5.9 Estado da arte da secagem de bioprodutos ou biomateriais

Baritoux *et al.* (1992) estudando os efeitos da secagem e armazenagem sobre as perdas em óleo essencial e componentes principais do manjeriço por 12h a 45°C em secador de leito fixo, verificaram que houve mudanças no conteúdo de monoterpenos e sesquiterpenos e um decréscimo acentuado na composição dos componentes majoritários, metilchavicol e eugenol, resultando em perda global em óleo essencial nas porcen-

tagens 19, 62 e 66% considerando os tempos de armazenamento de 3, 6 e 7 meses, respectivamente.

Tabela 3.6 – Modelos matemáticos para ajuste de curvas de secagem

Nome	Modelo	Equação
Lewis	$X_r = \exp(-kt)$	(3.4)
Page	$X_r = \exp(-kt^n)$	(3.5)
Page modificado	$X_r = \exp[-(kt)^n]$	(3.6)
Henderson e Pabis	$X_r = a \exp(-kt)$	(3.7)
Logarítmico	$X_r = a \exp(-kt) + b$	(3.8)
Midilli	$X_r = a \exp(-kt^n) + bt$	(3.9)
Dois termos	$X_r = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$	(3.10)
Exponencial de dois termos	$X_r = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	(3.11)
Henderson e Pabis modificado	$X_r = a \exp(-k) + b \exp(-k_0 t) + c \exp(-k_1 t)$	(3.12)
Wang e Singh	$X_r = 1 + at + bt^2$	(3.13)

(Fonte: MADAMBA, DRISCOLL e BUCLE, 1996; DOYMAZ, 2006; MOHAPATRA; RAO, 2005)

Venskutonis (1997) avaliou o efeito da secagem sobre os componentes aromáticos do tomilho (*Thymus vulgaris* L.) e (*Salvia officinalis* L.). Os compostos voláteis dessas ervas (frescas, secadas por congelamento e secadas em estufa a 30 e 60°C) foram extraídos por destilação e analisados por cromatografia gasosa/espectrometria e massa. No total, 68 compostos foram identificados em tomilho e 44 na sálvia. Houve redução significativa na quantidade de compostos voláteis apenas no caso de secagem a 60°C, principalmente com a perda de monoterpenos não oxigenados, especialmente para o tomilho.

Almeida *et al.* (2006) estudaram a cinética de secagem de acerola em um secador de leito fixo com temperatura de 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de secagem de 1,0 e 1,5m/s. De acordo com as análises dos dados, a cinética de secagem ocorreu no período de taxa de secagem decrescente, verificando-se influências das variáveis velocidade do ar de secagem e temperatura, no entanto, a temperatura foi o fator que apresentou maior influência.

Chan *et al.* (2009) avaliaram os efeitos de cinco diferentes métodos de secagem nas propriedades antioxidantes (AOP) de folhas de *Alpinia zerumbet*, *Etlingera elatior*, *Curcuma longa* e *Kaempferia galanga*. Todos os métodos térmicos de secagem (micro-ondas, forno e secagem ao sol) resultaram em quedas drásticas no conteúdo de fenólicos

totais (TPC), capacidade antioxidante equivalente de ácido ascórbico (AEAC) e férrico-reduzindo o poder (FRP), com efeitos mínimos nos quelantes de íons ferrosos, lipídios e habilidade de inibição da atividade de peroxidação. Com os métodos de secagem não térmicos observaram-se perdas significativas em folhas secas ao ar.

Radünz *et al.* (2010) secaram folhas frescas de sálvia (*Salvia officinalis* L.) em secador de bandejas, sob temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C constataram que pequenos incrementos no valor da temperatura do ar de secagem promovem redução significativa no tempo de secagem. O efeito da umidade relativa do ar de secagem na qualidade global foi encontrado ser insignificante. Um limite de temperatura de 40°C pode ser imposto por secagem convectiva de cidreira, a fim de proteger os ingredientes ativos sensíveis ao calor e manter a cor verde das folhas.

Argyropoulos e Müller (2011) estudaram os efeitos das condições do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial e da coloração das folhas de erva cidreira (*Melissa officinalis* L.) e verificaram que na secagem de folhas frescas dessa planta sob as temperaturas de 30, 35, 40, 45, 50 e 60°C e velocidade do ar constante de 0,2m/s, os melhores resultados (manutenção da coloração e das propriedades medicinais) foram obtidos com a temperatura de 30°C, embora o tempo de duração do processo tenha sido muito mais longo. Para temperaturas mais altas houve degradação considerável na coloração, diminuição do ácido rosmarínico e perdas consideráveis em óleo essencial.

Sellami *et al.* (2011) estudaram os efeitos de seis métodos de secagem sobre a composição química e conteúdo de óleo essencial da folha de louro *Laurus nobilis* L. O óleo essencial de amostras frescas e secas foi extraído por hidrodestilação em aparelho de Clevenger e analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). A secagem ao ar em temperatura ambiente e a secagem por infravermelho a 45°C aumentaram significativamente o teor de óleo essencial. A maioria dos compostos encontrados no óleo era de monoterpenos oxigenados, uma classe de compostos pouco afetada pelo método de secagem, a exceção da secagem ao ar à temperatura ambiente. Os componentes principais 1,8-cineol, metileugenol, terpineno-4-ol, linalol e eugenol mostraram variações significativas com métodos de secagem. As concentrações destes compostos aumentaram significativamente no caso da secagem ao ar à temperatura ambiente. Estes resultados permitiram considerar o método de secagem como o método que produziu os melhores resultados em termos de óleo essencial e o conteúdo de compostos bioativos.

Siriamornpun, Kaisson e Meeso (2012) avaliaram os efeitos de diferentes processos de secagem da flor de calêndula (*Tagetes erecta* L.): secagem por congelamento (SC), ar quente (AQ) e radiação de infravermelho combinada com ar quente convectivo (RIV-AQC). Sob esses processos foram avaliadas a cor, as porcentagens de carotenoides (licopeno, b-caroteno e luteína) e de compostos fenólicos. Os resultados indicam que as mudanças de cor foram menos acentuadas na sequência de secagem (RIV-AQC), (SC) e (AQ). Quanto às alterações no teor de compostos bioativos individuais, (AQ) proporcionou o maior teor de b-caroteno (15,5mg/100g peso seco, enquanto (RIV-AQC) e (SC) forneceram os mais elevados níveis de luteína e licopeno. Os ácidos fenólicos predominantes em todas as amostras de flores de calêndula são ácido p-cumarínico, ácido ferúlico e ácido sináptico. Os maiores teores de ácido gálico, protocatecuico, cafeico, siríngico, p-cumarínico e ácido ferúlico ocorreram após a secagem de calêndula pela combinação (RIV-AQC). Os resultados demonstram que essa combinação deve ser considerada como um método de secagem adequado para calêndula para preservar a sua cor, as propriedades antioxidantes e os compostos bioativos, e forneceu informações úteis para a produção industrial de calêndula em pó.

Martinazzo *et al.* (2013) avaliaram o óleo essencial das folhas do Capim-limão [*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf], cortadas transversalmente em diferentes comprimentos (2, 5, 10 e 30cm), após secagem em secador de bandejas a diferentes valores de temperatura do ar de secagem (30, 40, 50 e 60°C). Os resultados mostraram o maior rendimento de óleo essencial foi alcançado na temperatura de secagem de 50°C e que foi verificada a degradação do óleo essencial mesmo mantido em ambiente sem luz e refrigerado. Como a degradação não foi um fato esperado experimentalmente, não foi possível quantificar com precisão quantos dias as amostras permaneciam intactas antes de se iniciar o processo de deterioração do óleo essencial, mas observou-se que em algumas o processo ocorreu em menos de 30 dias após a extração e outras com tempo superior a 40 dias.

3.6 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DOS BIOMATERIAIS E BIOPRODUTOS

3.6.1 Umidade de equilíbrio higroscópico

Por sua natureza higroscópica, os produtos porosos de estrutura capilar complexa, como é o caso de alguns biomateriais ou bioprodutos (madeira, ervas, sementes e grãos agrícolas, por exemplo), podem apresentar problemas durante o armazenamento, reconhecidamente as sementes e os grãos. Esses problemas são devidos às relações entre a umidade contida nesses produtos e a umidade ambiente dos locais onde eles estão armazenados. Quando submetidos a condições constantes de temperatura e umidade relativa do ar eles alcançam, depois de um período variável de tempo, um equilíbrio dinâmico com o ambiente denominado de Equilíbrio Higroscópico. Isso ocorre quando a pressão de vapor d'água na superfície do material se iguala à pressão de vapor d'água do ar que o envolve (CARVALHO, 1994). O valor de umidade nos produtos, nessas condições, é denominado de Umidade de Equilíbrio Higroscópico (UEH).

O tempo necessário para que sementes e grãos atinjam o equilíbrio higroscópico depende de fatores intrínsecos e extrínsecos, tais como dimensões, teor de umidade inicial, concentração de óleos e gorduras, espessura e permeabilidade do tegumento, temperatura e umidade relativa do ar ambiente (SAMANIEGO-ESGUERRA, BOAG e ROBERTSON, 1991; MOREY *et al.*, 1995; CHEN e JAYAS, 1998). A maturidade fisiológica, o histórico de exposição do produto e a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido, se na adsorção ou na dessorção, também influem na umidade de equilíbrio desses materiais (BROOKER e BAKKER-ARKENA, 1992).

A Umidade de Equilíbrio Higroscópico de um bioproduto ou biomaterial varia conforme varia a temperatura ou a umidade relativa do ar ou ambas. Ela diminui quando a umidade relativa também diminui e/ou a temperatura é aumentada, numa relação não linear. Segundo Hall (1965), o teor de umidade de equilíbrio higroscópico em um dado ambiente pode ser controlado mantendo-se constantes a umidade relativa e a temperatura do ar desse ambiente, sendo isto uma prática comum para o controle do conteúdo de umidade de bioprodutos.

O estudo da secagem de grãos tem como princípio básico o conceito de umidade de equilíbrio, visto que é a umidade de equilíbrio que determina as condições limites

de secagem em função do menor grau de umidade no qual o grão poderá ser secado, sob condições preestabelecidas (temperatura, umidade relativa e velocidade do ar) (BROOKER e BAKKER-ARKENA, 1992).

3.6.2 Atividade de água (a_w)

A água é um dos principais componentes de um biomaterial. Mesmo nos desidratados, a água interfere nas condições de armazenagem (FERREIRA e PENA, 2003). Há uma relação direta entre o teor de água livre no produto e a sua conservação. O teor de água livre é expresso pela atividade de água, que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o produto e a pressão de vapor de água pura, num mesmo valor de temperatura (MOHSENIN, 1986).

A atividade de água é um termo usado para indicar a relação entre as condições de umidade de um material e a Umidade Relativa de Equilíbrio (URE) do ambiente. Segundo LABUZA (1968), a atividade de água também pode ser estimada por intermédio da relação dada pela Equação 3.14, na qual: P é a pressão parcial de vapor d'água no produto numa dada temperatura T ; P_0 é a pressão parcial de vapor da água pura na saturação na temperatura T e URE é a umidade relativa de equilíbrio.

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{URE}{100} \quad (3.14)$$

3.6.3 Sorção de umidade/Isotermas de sorção

O fenômeno de sorção em biomateriais (adsorção – ganho de umidade e des-sorção – perda de umidade ou secagem) pode ser representado por curvas sigmoidais (Figura 3.8) denominadas de Isotermas de Sorção, que relacionam num diagrama no plano cartesiano os valores de Umidade de Equilíbrio Higroscópico (UEH) em função de valores de Umidade Relativa (UR) do ambiente na qual a amostra está inserida ou em função da atividade de água (a_w) a um mesmo valor de temperatura, daí a denominação isoterma (LABUZA, 1968).

O fenômeno de sorção é importante tanto na secagem quanto na armazenagem de produtos naturais. Qualquer que seja a situação, a natureza específica da estrutura

sólida governa qualitativamente a sorção, mas em geral não existe uma equação que descreva por completo este comportamento (DINÇER e ESIN, 1996). O conhecimento das curvas de equilíbrio higroscópico ou isothermas de sorção permite definir os limites para desidratar ou secar um material, para prever a estabilidade química, enzimática ou microbiológica, na seleção de material de embalagem, bem como na determinação da qualidade e tempo de vida de prateleira de alimentos, por exemplo, (DURAL e HINES, 1993).

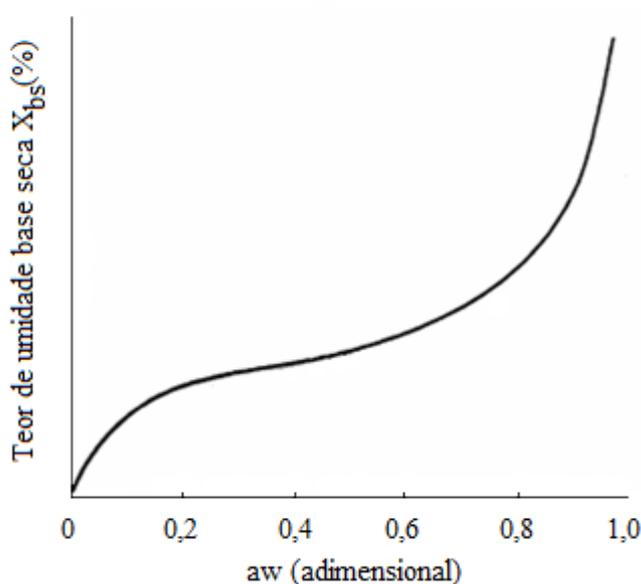


Figura 3.8 – Isoterma de sorção típica para biomateriais ou bioprodutos
(Fonte: LABUZA, 1968)

De acordo com Maroulis e Marinos-Kouris (1995) as isothermas são úteis para as determinações do mecanismo de sorção de umidade e do ponto final da secagem e podem fornecer informações sobre o estado da água no material. Além disso, permitem definir os teores de água no produto que não permita a incidência de microrganismos causadores da deterioração do mesmo. Podem também ser utilizadas na determinação da demanda de energia necessária ao processo de secagem, representada pelos valores do calor isostérico de sorção (WANG e BRENNAN, 1991).

3.6.4 Tipos de isothermas de sorção

Basicamente há 5 tipos gerais de isothermas de sorção descritos por Brunauer *et al.* (1940) (classificação de Brunauer-Emmett-Teller, BET), mostrados no Figura 3.9.

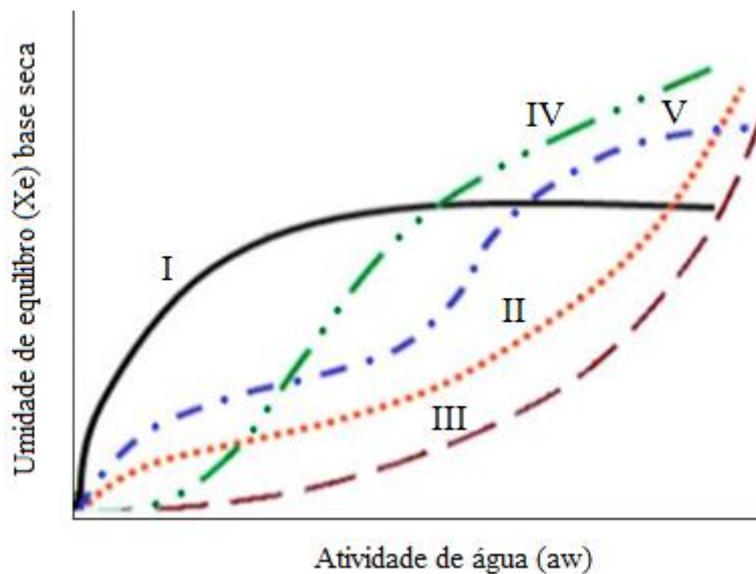


Figura 3.9 – Tipos de isothermas de sorção de bioprodutos ou biomateriais
(Fonte: BRUNAUER, DEMING e TELLER, 1940)

Tipo I (Isoterma de Langmuir):

- Obtida pela adsorção monomolecular de gás por sólidos porosos com um volume finito de vazios;
- Típicos de agentes antiaglomerantes;
- Detêm grande quantidade de água com baixa atividade de água;
- Água é absorvida via quimiossorção em sítios específicos; não incha e nenhum soluto presente que possa dissolver;
- Uma vez preenchidos todos os sítios, há um pequeno aumento da umidade com grande aumento na atividade de água devido a todos os poros estarem preenchidos.

Tipo II (Isoterma sigmoide):

- Obtida em produtos solúveis e mostra a tendência assintótica conforme a atividade de água aumenta;
- O formato é causado pelo efeito de aditivo (Lei de Raout, Efeito da Capilaridade e Interação de superfície da água);
- Duas regiões de inflexão devido as mudanças na magnitude dos efeitos dos efeitos químicos e físicos;
- a_w de 0,2 a 0,4 (acúmulo de multicamadas de água e enchimento dos poros pequenos);
- a_w de 0,6 a (dilatação, enchimento dos poros grandes e dissolução de solutos).

Tipo III (Isoterma formato J):

- Representa a isoterma de material cristalino como açúcares e sais;
- Isoterma Flory-Huggins (adsorção de um solvente acima da temperatura de transição vítrea);
- Ganho de umidade é muito baixo até o ponto onde os cristais começam a se dissolver na água absorvida na superfície do cristal (ponto de deliquescência).

Tipo IV:

- Descreve a adsorção por um sólido hidrofílico que se incha até a máxima hidratação dos seus sítios;
- As duas isotermas mais comumente encontradas em produtos alimentícios são as do Tipo II e Tipo IV.

Tipo V (Isotermas de adsorção de multicamadas BET):

- Observado pela adsorção de vapor d'água em carvão;
- Relacionadas aos tipos II e III.

3.6.5 Métodos para a determinação da umidade de equilíbrio

A determinação da umidade de equilíbrio com base nas suas isotermas de sorção é feita mantendo-se o produto em ambientes (massa de ar) com características psicrométricas conhecidas ou pré-estabelecidas (SILVA *et al.*, 2000). Segundo Gal (1975), existem alguns métodos para a determinação das isotermas de sorção de umidade, aqui resumidos em três categorias: gravimétrico; manométrico e higrométrico. Comumente, dois métodos são usados para se determinar as curvas de umidade de equilíbrio (HALL, 1980; BROOKER e BAKKER-ARKENA, 1992): o método estático e o método dinâmico. No estático, a umidade de equilíbrio entre o produto e a atmosfera circundante é atingida sem movimentação do ar ou do material analisado. No método dinâmico, o ar ou o material é movimentado até que o equilíbrio seja atingido (ROSSI e ROA, 1980).

3.6.5.1 Método estático

Neste caso usam-se soluções aquosas saturadas de vários sais ou de ácidos em diferentes concentrações, que proporcionam diferentes valores de umidade relativa do ar, acima da superfície das soluções, contidas em recipientes herméticos. A temperatura

do ar é controlada colocando-se os frascos em uma estufa ou câmara refrigerada. As amostras de trabalho ficam suspensas, acima das superfícies das soluções, e são pesadas a intervalos regulares de tempo usando-se balança de precisão, até atingirem peso constante (BARROZO, SARTORI e FREIRE, 1998).

O teor de água da amostra em equilíbrio com as condições de temperatura e umidade dentro do frasco hermético pode ser obtido pelo método da estufa (BRASIL, 2009). O tempo para que as amostras atinjam o equilíbrio é bastante variável, pois depende do tipo de material e da quantidade usada por amostra.

As soluções saturadas de sais são preferidas por que permitem a manutenção da umidade relativa constante com maior facilidade, pois mesmo que absorvam ou percam umidade, a umidade relativa do ambiente não se altera desde que as soluções ainda estejam saturadas.

Existem na literatura dados de umidade relativa em função da temperatura para várias soluções saturadas de sais, destacando-se os trabalhos de Greenspan (1977), Young (1967), Wexler e Hasegawa (1954) e Kitic *et al.* (1986). Detalhes sobre a preparação de soluções salinas saturadas e de soluções de ácido sulfúrico para serem utilizadas, inclusive como padrões na calibração de instrumentos de medida de atividade de água, são fornecidos por JARDIM (1987).

3.6.5.2 Método dinâmico

Consiste em fazer passar o ar, sob condições de umidade e temperatura controladas, através da amostra de material até que ocorra o equilíbrio higroscópico. As condições controladas de umidade relativa e temperatura são obtidas por meio de pulverização de água, vaporização de água por meio de resistências elétricas, injeção direta de vapor ou alimentação de duas correntes, uma com ar saturado e outra com ar ambiente, regulando as vazões de forma a se obter a umidade do ar desejada.

3.6.6 Descrição matemática de isotermas de sorção

Embora, na maioria dos casos, não sejam capazes de descrever com precisão a atividade de água de produtos naturais em todas as faixas de temperatura e umidade relativa de interesse, os mais de 200 modelos matemáticos, empíricos ou teóricos, nem

sempre simples, existentes na literatura, podem ser usados para expressar a relação entre o teor de umidade de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio a uma dada temperatura definida por isotermas de sorção.

Segundo Mulet *et al.* (2002,) tais modelos apresentam diferenças entre si quanto a sua base teórica ou empírica e a quantidade de parâmetros envolvidos. Esses modelos são selecionados de acordo com o grau de ajuste aos dados experimentais e a sua simplicidade (FURMANIAK, TERZIK e GAUDEN, 2007), mas o modelo selecionado só poderá ser usado unicamente para representar as isotermas de sorção de um determinado produto, não devendo ser usada para representar outro tipo de produto. Contudo, a descrição das isotermas de sorção dos produtos agrícolas pode ser feita por mais de um modelo de equilíbrio higroscópico.

Na Tabela 3.7 estão apresentados alguns dos modelos usados para descrever a atividade de água de produtos naturais, como os biomateriais e bioprodutos, nos quais: aw é atividade de água, X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio na base seca, X_m é conteúdo de umidade na monocamada molecular; k , k_1 , k_2 e n são parâmetros empíricos e a , b e c são parâmetros de ajuste do modelo (COSTA, 2010).

Tabela 3.7 – Modelos matemáticos para ajustes de isotermas de sorção

Nome	Modelo	Equação
Equação de Bradley	$\ln \frac{1}{aw} = ab^X$	(3.15)
Equação de BET	$\frac{aw}{1-aw} = \frac{1}{X_m c} + \frac{aw(c-1)}{X_m c}$	(3.16)
Equação de Oswin	$X_e = a \left(\frac{aw}{1-aw} \right)^b$	(3.17)
Equação de Smith	$X_e = a - b \ln(1-aw)$	(3.18)
Equação de Halsey	$aw = \exp \left[-\frac{k_1}{RT} \left(\frac{X_e}{X_m} \right)^{k_2} \right]$	(3.19)
Equação de Henderson	$1-aw = \exp[-(k_1 T X_e^{k_2})]$	(3.20)
Equação de Rounsley	$\frac{X_e}{X_m} = \frac{k \cdot aw}{1+(k-1)aw} \cdot \frac{1-aw^n}{1-aw}$	(3.21)
Equação de Chung e Pfof	$\ln aw = -\frac{k_1}{RT} \exp(-kaw)$	(3.22)

3.6.6.1 Modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer)

O Projeto Europeu COST'90 sobre propriedades físicas recomenda o uso desse modelo para gêneros alimentícios (WOLF *et al.*, 1984; MAROULIS, TSAMI e MARI-NOS-KOURIS, 1988; FARIA e ROCHA, 1997). Guggenheim-Anderson-De Boer es-tenderam as teorias de adsorção física de BET, com a introdução de um fator de corre-ção K, resultando numa equação tripamétrica que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos, até um valor de atividade de água 0,9. A equação de GAB é escrita na forma da Equação 3.23, conforme indicado por Van der Berg (1984).

$$X_e = \frac{X_m C \cdot K \cdot aw}{[(1 - K \cdot aw)(1 - K \cdot aw + C \cdot K \cdot aw)]} \quad (3.23)$$

Segundo Myhara, Taylor e Al-Bulushi (1996) X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio, em base seca; aw é a atividade de água; X_m é o conteúdo de umidade corres-pondente à saturação de todos os sítios primários por uma molécula de água, normal-mente denominada monocamada, na teoria BET; C é a constante de Guggenheim, rela-cionada aos efeitos térmicos e K , o fator de correção das propriedades da multicamada molecular.

A constante de Guggenheim C e o fator de correção K são dados pelas Equa-ções 3.24 e 3.25, nas quais C_0 e K_0 são constantes ajustadas aos efeitos da temperatura; T é a temperatura absoluta, na escala Kelvin e R a constante universal dos gases². ΔH_c e ΔH_k são funções do calor de sorção, expressas pelas Equações 3.26 e 3.27, em que H_m e H_n são os calores de sorção de umidade na monocamada e multicamada, respectivamen-te. H_l corresponde ao calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura.

$$C = C_0 \cdot \exp C_1 = C_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_c}{R \cdot T}\right) \quad (3.24)$$

$$K = K_0 \cdot \exp K_1 = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_k}{R \cdot T}\right) \quad (3.25)$$

² $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad (3.26)$$

$$\Delta H_k = H_l - H_n \quad (3.27)$$

A equação 3.23 pode assumir a forma de um polinômio de segundo grau e suas constantes características α , β e γ podem ser determinadas por meio de análise de regressão, conforme a Equação 3.28 (SAMANIEGO-ESQUERRA, BOAG e ROBERTSON, 1991).

$$\frac{aw}{X_e} = \alpha \cdot aw^2 + \beta \cdot aw + \gamma \quad (3.28)$$

Nesta expressão α , β e γ , são expressos por:

$$\alpha = \frac{K}{X_m} \left(\frac{1}{C} - 1 \right) \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{1}{X_m} \left(1 - \frac{2}{C} \right) \quad (3.30)$$

$$\gamma = \frac{1}{X_m \cdot C \cdot K} \quad (3.31)$$

Para estimar as constantes do modelo de GAB a partir de dados experimentais de sorção de umidade, utilizam-se os métodos direto e indireto para a análise de regressão não linear. No método direto os parâmetros X_m , C e K são estimados a cada temperatura por análise de regressão da Equação 3.26, com as constantes C_o , K_o , ΔH_C e ΔH_K estimadas por análise de regressão, utilizando-se as Equações 3.27 e 3.28. Este procedimento pode levar a erros devido às sucessivas regressões (MAROULIS, TSAMI e MARINOS-KOURIS, 1988; SAMANIEGO-ESQUERRA, BOAG e ROBERTSON, 1991). Na análise de regressão não linear pelo método direto, as cinco constantes do

modelo GAB (X_m , C , C_1 , K_o e K_1) são estimadas pela substituição das Equações 3.24 e 3.25 na Equação 3.23.

3.6.7 Propriedades termodinâmicas de sorção

As propriedades termodinâmicas de sorção de água são fundamentais para a análise de projetos de equipamentos, em vários processos tais como preservação, secagem, armazenamento, acondicionamento e mistura dos alimentos (IGLESIAS, CHIRIFE e VIOLLAZ, 1976; AVIARA *et al.*, 2004; KAYA; KAHYAOGLU, 2006). A partir delas se pode determinar o ponto final do processo, onde o produto permanece estável e com um teor de água ótimo, e a energia mínima necessária para realizá-lo (AVIARA e AJIBOLA, 2002). Estas propriedades também dão uma ideia da microestrutura associada com a interface água-alimento (RIZVI, 2005). Segundo Kaya e Kahyaoglu (2006) essas propriedades podem ser estimadas pelas isotermas de sorção, e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais, fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

3.6.7.1 Calor diferencial de sorção

Segundo Fasina, Sokhansanj e Tyler (1977) é possível utilizar o calor diferencial de sorção para indicar em que estado se encontra a água presente num material biológico. Para estes autores, isto se dá pelo tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. Secadores podem ser projetados em função do valor do calor diferencial a temperaturas de trabalho superiores aquela do calor de vaporização da água pura (λ_{vap}) e isto permite secar um material a baixos valores de teor de umidade. É calculado com base no calor líquido de sorção (q_{st}) definido como a diferença entre ΔH_d (calor isostérico integral de sorção) e λ_{vap} , para uma determinada temperatura (TSAMI *et al.*, 1990).

3.6.7.2 Calor de adsorção

O calor de adsorção é uma medida da energia liberada na sorção da água no produto, enquanto que o calor de dessorção representa a energia necessária para romper as forças entre as moléculas de vapor de água e a superfície adsorvente (RIZVI, 2005). Segundo Goneli (2008), o calor de sorção é considerado um indicativo das forças intermoleculares de atração entre os locais de sorção e o vapor de água.

Na análise da eficiência dos processos de preservação, secagem e armazenamento, o cálculo do consumo de energia deve levar em consideração o calor isostérico de sorção numa ampla faixa de teor de umidade. Segundo Aguerre, Suarez e Vollaz (1986) e Ascherri *et al.* (2007) na sorção de água pelos bioprodutos, esses fundamentos termodinâmicos têm sido muito utilizados tanto para se entender as propriedades da água nesse fenômeno quanto para outras atividades relacionadas com as mudanças físicas do produto, e principalmente, no balanço de energia requerida nos processos de equilíbrio decorrentes da transferência de calor e massa em sistemas biológicos.

A entalpia e a entropia são propriedades termodinâmicas fundamentais para se entender o comportamento do estado da água na superfície do produto. Variações de entalpia fornecem uma medida da variação de energia do processo de interação entre as moléculas de água e o solvente. A entropia pode estar associada à ligação ou repulsão das forças no sistema, estando associada ao arranjo espacial da relação água-sorvente. Assim, a entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-sorvente (MCMINN e MAGEE, 2003; GONELI, 2008).

Segundo Apostolopoulos e Gilbert (1990) pode-se medir o quanto de energia fica disponível no processo de sorção usando a energia livre de Gibbs. Qualquer mudança na energia livre de Gibbs, na troca de água entre o produto e o meio, representa a energia necessária para vaporizar a água para a superfície do sólido (sorvente) e vice-versa. O processo é dito espontâneo quando o valor dessa propriedade for negativo, caso contrário será dito não espontâneo. Para Nayak e Pandey (2000) a quantificação dessa energia é uma medida do trabalho realizado pelo sistema no processo de sorção e o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o gradiente de energia livre for zero.

Telis-Romero *et al.* (2005) afirmam que no estudo dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos de sorção de água, a teoria da compensação entalpia-entropia ou também chamada teoria isocinética, tem sido amplamente usada. Para

Rizvi (2005) esta teoria é uma importante ferramenta no estabelecimento dos diferentes mecanismos de sorção da água em diferentes condições, como nos processo de secagem, por exemplo.

É possível estabelecer de que forma haverá maior interação molecular no processo de sorção tomando como base o efeito compensação entalpia-entropia. Segundo Liu e Guo (2001) pode haver maior interação pela redução da liberdade ou pela ligação das moléculas nos sistema, gerando maior organização ou ordem (características de entalpia) contra uma desorganização e, portanto, maior liberdade das moléculas (características de entropia).

3.6.7.3 Calor isostérico de sorção

A influência da temperatura sobre a atividade de água dos alimentos, para um dado teor de umidade, pode ser descrita pela equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.32).

$$\frac{d \ln a_w}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{q_{st}}{R} \quad (3.32)$$

Segundo Tsami (1991) a combinação da Equação de Clausius-Clapeyron com os dados obtidos das isotermas de sorção, é o método mais preciso para se avaliar o calor isostérico líquido de sorção (q_{st}), na busca de uma solução gráfica para a Equação 3.32. O calor isostérico integral de sorção pode ser estimado pela Equação 3.33, na qual ΔH_v é a entalpia de vaporização da água, em função da temperatura.

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_v \quad (3.33)$$

Muitos pesquisadores se utilizam dessa prática para o cálculo dos calores isotéricos de sorção de biomateriais (MAROULIS, TSAMI e MARINOS-KOURIS, 1988; AYROSA e PITOMBO, 1996; SUÁREZ, AGUERRE e VIOLAZ, 1983). Recorreram também a essa prática os pesquisadores Faria, Costa e Rocha (1998) quando estudaram o comportamento termodinâmico de sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) e Costa, Faria e Maia (1998), o de pimenta longa (*Piper hispidinervum*).

A solução da Equação 3.32 pode ser obtida plotando-se valores do $\ln(a_w)$ contra os valores de $1/T$, em que os valores do calor isostérico líquido de sorção são calculados com base no coeficiente angular das retas geradas para cada valor constante de umidade das amostras. Os calores isostéricos integrais de sorção podem ser calculados pela Equação 3.33 considerando a entalpia de vaporização da água na temperatura média de trabalho.

Os calores isostéricos de sorção de umidade para as sementes de puxuri, em função da temperatura, podem também ser calculados por meio da Equação 3.34, que é o resultado da integração da equação de Clausius-Clapeyron (VAN DEN BERG e BRUIN, 1981).

$$\ln\left(\frac{aw_1}{aw_2}\right) = -\frac{q_{st}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.34)$$

Os valores de aw_1 e aw_2 para T_1 e T_2 , são determinados por meio das isotermas de dessorção obtidas experimentalmente.

3.6.8 Estado da arte do estudo da higroscopicidade de biomateriais ou bioprodutos

Sousa, Resende e Costa (2013) determinaram as isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro e ajustaram modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos pelos métodos estático e dinâmico e verificaram a possibilidade de utilização de um único modelo para ambos os métodos. Os teores de água de equilíbrio foram determinados pelo método dinâmico para as temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C e atividades de água para cada temperatura, entre 0,27 a 0,82. No método estático foram utilizados dessecadores contendo as amostras e soluções salinas saturadas que foram colocadas em câmaras B.O.D. mantidas nas mesmas temperaturas. Aos dados experimentais foram ajustados modelos matemáticos da literatura. Os resultados pelo método dinâmico mostram que o modelo de Copace é o que melhor descreve o comportamento higroscópico desse material e, para o método estático, os modelos de Sigma Copace, Oswin, Halsey Modificado e Copace são os mais adequados, com base nos parâmetros estatísticos analisados.

Silva e Rodovalho (2012) determinaram as isotermas de dessorção das sementes de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens* L.) para as temperaturas de 30 a 50°C e atividade de água entre 0,29 a 0,90 usando o método estático-gravimétrico. Verificaram que o modelo de Oswin Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de dessorção. Observaram, também, que as isotermas têm formato sigmoidal, característico do tipo II, e que para um valor constante de atividade de água com aumento da temperatura há uma redução do teor de água de equilíbrio.

Caetano *et al.* (2012) determinaram as isotermas de dessorção de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado, para diversas condições de temperatura e atividades de água, bem como ajustaram diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais. A higroscopicidade foi determinada pelo método estático-gravimétrico, para temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C e 40°C e atividades de água entre 0,12 e 0,89 (decimal). O teor de água de equilíbrio decresceu com o aumento da temperatura, para uma mesma atividade de água, à semelhança dos produtos higroscópicos. O modelo de Chung-Pfost foi o que apresentou o melhor ajuste, com o maior coeficiente de determinação e menores valores de erro médio relativo, erro médio estimado e Qui-quadrado, sendo selecionado para predição do equilíbrio higroscópico de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado. O calor isostérico aumentou com a diminuição do teor de água, ou seja, aumentou a energia necessária para a remoção de água, com valores variando de 4.586,35 kJ/kg a 2.572,7 kJ/kg, na faixa de teor de água de 1,76-6,56 (% bs).

Pena, Mendonça e Almeida (2010) estudando o comportamento higroscópico do açaí em pó constataram que a temperatura produziu efeitos sensíveis sobre a adsorção, mas não sobre a dessorção. As isotermas foram obtidas a partir de amostras submetidas à umidificação com água (adsorção) e desumidificação com sílica-gel (dessorção) em dessecador, sob as temperaturas de 10, 30 e 50°C. Determinou-se a umidade na monocamada (mo) e testou-se a aplicabilidade de oito modelos matemáticos na predição das isotermas nessas temperaturas. A atividade de água foi determinada em higrômetro eletrônico. O produto foi caracterizado como rico em carboidratos totais (46,0%) e gordura (37,2%), e apresentou isotermas do tipo III. A temperatura exerceu influência significativa sobre a adsorção, porém não sobre a dessorção. Ocorreu o efeito de histerese, que se estendeu em praticamente toda a faixa de aw. Os valores de mo para a dessorção indicam que o produto não necessita ser secado a umidades inferiores a 5,0 g H₂O/100 g (% bs), evitando assim desperdício de energia e minimizando a oxidação de lipídios e

das antocianinas. A estabilidade microbiológica do produto estará assegurada quando sua umidade for inferior a 7,0 g H₂O/100 g (% bs). No acondicionamento do produto recomenda-se a utilização de embalagens impermeáveis ao vapor de água, ar e luz. As equações de Halsey, Oswin, GAB e BET podem ser utilizadas na predição das isotermas de sorção de umidade do produto.

Henao, Queiroz e Haj-isa (2009) construíram isotermas de dessorção de grãos de café arábica (*Coffea arábica* L.), da cultivar Novo Mundo-Acaiá, para as temperaturas de 50 e 73°C e teores de mucilagem residual de 16,1 e 52,7%. Oito modelos matemáticos foram testados para se determinar quais os que melhor se ajustavam aos dados experimentais (BET, BET Linear, GAB, Halsey, Halsey Modificado, Langmuir, Oswin e Pelega). As isotermas de dessorção para temperatura de 50°C e teores de mucilagem residual de 16,1 e 52,7% podem ser representadas pelos modelos Peleg, Halsey Modificado, GAB e Oswin. Para a temperatura de 73°C, o modelo GAB não representa bem os dados experimentais, sendo que os modelos Peleg e Halsey Modificado indicam o melhor desempenho. Com vistas à estimativa das umidades de equilíbrio dinâmicas, a equação proposta por Fioreze mostrou-se altamente satisfatória.

Campos *et al.* (2009) estudando a palma forrageira enriquecida com complemento proteico visando aumentar o seu valor nutricional para o uso como ração animal, que poderá ser oferecida ainda úmida ou ser secada e armazenada sob condições adequadas, construíram curvas de adsorção para as temperaturas de 30, 35 e 40°C., testaram modelos matemáticos que melhor se ajustam aos dados experimentais e determinaram o calor isostérico de adsorção, como subsídio para o armazenamento adequado desse material. Os dados para a construção das isotermas de adsorção foram obtidos com o equipamento Termoconstanter Novasina TH 200. Os resultados indicam que o modelo de Henderson é o que melhor se ajusta aos dados experimentais nas temperaturas estudadas, que o calor isostérico de adsorção do produto diminui com o aumento da umidade de equilíbrio e que a faixa ideal de atividade de água para o armazenamento está compreendida na faixa de 0,25 a 0,35, que corresponde a uma umidade, em base seca (bs), menor que 0,03 eliminando, desta forma, qualquer crescimento de microorganismos.

Hubinger *et al.* (2009) determinaram as isotermas de dessorção de filés de bonito (*Sarda sarda*), salgados a vácuo e defumados com fumaça líquida. As isotermas foram obtidas pelo método gravimétrico estático, com soluções salinas saturadas, nas

temperaturas de 5, 25, 40 e 60°C. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos BET linearizado, GAB, Henderson e Oswin modificado. As isotermas tomaram forma sigmoidal de tipo II e que o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) foi aceitável para modelar os dados experimentais. O calor isostérico, para este caso, também foi calculado e pode ser representado por um modelo matemático simples, em função da umidade de equilíbrio.

3.7 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

3.7.1 Introdução

Praticamente em todas as áreas do conhecimento o uso da Estatística, e em especial, das técnicas de Planejamento de Experimentos, são imprescindíveis para as tomadas de decisão visando à avaliação de novos procedimentos ou a otimização de processos e de produtos.

Segundo Montgomery (2001) um experimento planejado é um teste (ou uma série de testes), no qual são feitas algumas mudanças propositais nas variáveis de entrada de um processo ou de uma operação industrial (variáveis independentes), de modo a se poder observar e identificar variações correspondentes nas variáveis de resposta ou de saída (variáveis dependentes).

Um processo, como mostrado na Figura 3.10, é uma combinação de máquinas, métodos e pessoas, que transforma um material (entrada) em um produto (saída). Esse produto pode ter uma ou mais características da qualidade observáveis ou respostas. Algumas das variáveis do processo x_1, x_2, \dots, x_p são controláveis, enquanto outras, z_1, z_2, \dots, z_q são não o sejam (embora possam ser controláveis para efeito de teste). Algumas vezes, esses fatores não controláveis são chamados de fatores de ruído.

Caracteristicamente, os objetivos de um experimento incluem:

- a) A definição de quais variáveis são mais influentes na resposta y .
- b) A definição do valor a ser atribuído aos x influentes de modo que y esteja perto da exigência nominal.
- c) A definição do valor a ser atribuído aos x influentes de modo que a variabilidade em y seja pequena.

- d) A definição do valor a ser atribuído aos x influentes de modo que os efeitos das variáveis não controláveis sejam minimizados.

Assim, métodos de planejamento experimental podem ser usados tanto para desenvolver um processo quanto para solucionar problemas de um processo, a fim de melhorar o seu desempenho ou para obter um processo que suporte mais adequadamente as variações externas.

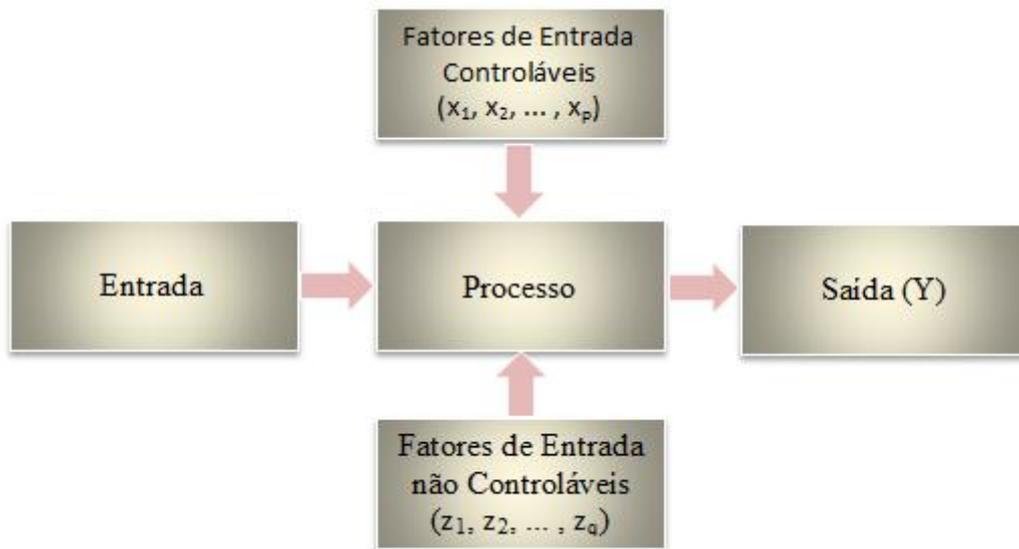


Figura 3.10 – Esquema geral de um processo de transformação
(Fonte: Adaptado de MONTGOMERY, 1991)

A aplicação de planejamentos experimentais na indústria é fundamental no desenvolvimento de novos produtos e no controle de processos. Nessa área é comum aparecerem problemas em que é necessário estudar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, serem afetadas por um grande número de fatores experimentais.

São finalidades das técnicas de planejamento de experimentos: auxiliar a fabricação de produtos com melhores características, otimizar o tempo de seu desenvolvimento, aumentar a produtividade de processos e minimizar a sensibilidade a fatores externos (BARROS NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2010).

3.7.2 Planejamento Estatístico de Experimentos

Um planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, é um conjunto de ensaios feitos com critérios científicos e estatísticos, cujo objetivo principal é o de verificar a influência das diversas variáveis envolvidas em um dado sistema ou processo, nos resultados desse sistema ou processo (BUTTON, 2005). Esse objetivo pode ser dividido em outros objetivos de acordo com o propósito dos ensaios:

- a) Determinar quais variáveis mais influem nos resultados;
- b) Valorar as variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;
- c) Valorar as variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e,
- d) Valorar as variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis não controláveis.

Alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental podem ser destacados:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo em relação aos ensaios;
- Seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- Representação do processo estudado por meio de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

3.7.2.1 Princípios para um planejamento estatístico de experimentos

Para que os resultados obtidos de ensaios experimentais possam ser analisados por meio de métodos estatísticos, de modo a possibilitar a elaboração de conclusões objetivas, o planejamento experimental deve ser configurado com base em metodologia também estatística, que é a única forma objetiva de avaliar os erros experimentais que possam vir a afetar esses resultados. Há três procedimentos básicos para a realização de

ensaios num planejamento experimental: o uso de repetições, da casualização ou aleatorização ou randomização e de blocos:

- a) **Repetição** – é a reprodução de um ensaio sob condições preestabelecidas. Permite obter-se a estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Também permite estabelecer qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.
- b) **Casualização ou aleatorização ou randomização** – é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística, em que a sequência dos ensaios se dá ao acaso e a escolha do material que será usado nos ensaios também. Neste caso, para que se possa empregar uma técnica estatística no planejamento experimental e análise dos resultados, as variáveis estudadas e os erros experimentais observados devem ter caráter aleatório.
- c) **Blocos** – a técnica dos blocos permite realizar a experimentação com maior precisão, pois reduz a influência de variáveis não controláveis. Um bloco é uma porção limitada do material experimental, e que se caracteriza por ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise com blocos, a aleatorização é restrita à sequência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios. Assim, de forma genérica, se pode definir que blocos são conjuntos homogêneos de unidades experimentais.

3.7.2.2 Etapas do planejamento experimental e análise dos resultados

Segundo Button (2005) para um bom desenvolvimento de sua pesquisa, o pesquisador deve conhecer o que deseja estudar, como obter os dados, ter uma estimativa qualitativa de como analisá-los, além de dominar a metodologia estatística necessária para o planejamento e para a análise dos dados.

Estabelecer modelos físico-matemáticos que estabeleçam funções que relacionem as diversas variáveis influentes no processo com os resultados que se quer analisar. A elaboração desses modelos, mesmo que aproximados, possibilitam um planejamento

experimental mais dirigido, definindo-se valores de estudo adequados para as variáveis, reduzindo dessa forma o número de ensaios.

Segundo Montgomery (1991) os seguintes procedimentos são básicos para planejar e analisar resultados:

1. **Reconhecimento e definição do problema** – Em grande parte depende da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes;
2. **Escolha das variáveis (fatores de influência) e das faixas de valores em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio** – Verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como estes serão medidos. A avaliação intensiva de diversas variáveis pode ser necessária quando o estudo encontrar-se num estágio inicial e não se tenha tido uma experiência anterior, exigindo a avaliação das variáveis em diversos níveis. Se se deseja verificar a influência de uma variável em particular, reduz-se o número de níveis e mantêm-se as demais variáveis influentes em níveis tão constantes quanto possível.
3. **Escolha adequada da variável de resposta, para garantir a objetividade na análise dos resultados** – O critério principal para essa escolha é de que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados com um número mínimo de repetições;
4. **Delineamento dos experimentos** – Tamanho da amostra (número de repetições), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Sendo a experimentação um processo iterativo, principalmente em processos complexos, com muitas variáveis influentes, não se deve partir de um conjunto extenso de experimentos que envolva um grande número de variáveis, estudadas em vários níveis. Deve-se estabelecer um conjunto inicial com poucos ensaios (poucas variáveis, poucos níveis de avaliação), ir conhecendo o processo e aos poucos, acrescentar novas variáveis e níveis e eliminar as variáveis não influentes. Assim, reduz-se o número de ensaios e garantem-se recursos para os ensaios importantes, que normalmente não fornecem resultados objetivos nas primeiras tentativas;
5. **Execução dos experimentos, monitorando-os e controlando-os** – Esta etapa é fundamental, pois garante a validade experimental e exige do pesquisador um

conhecimento mais efetivo dos instrumentos, equipamentos e dos métodos de controle e de monitoramento;

6. **Análise dos resultados, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas** – Deve-se entender que esses métodos não permitem afirmar se uma dada variável apresenta ou não um determinado efeito. Eles apenas garantem a confiabilidade e a validade dos resultados, de modo ser possível determinar o erro associado nas conclusões, de acordo com um dado grau de confiança previamente estabelecido;
7. **Elaboração das conclusões a partir da análise e interpretação dos resultados** – As conclusões e recomendações permitirão tomar decisões a respeito do processo em estudo. Uma documentação extensa, com o uso de gráficos e tabelas permite que se apresentem os resultados obtidos, a análise efetuada, bem como futuras repetições do procedimento empregado.

Segundo Montgomery (1991), no uso de métodos estatísticos para o planejamento de experimentos é recomendado:

- Usar o conhecimento técnico específico, não estatístico, sobre o problema;
- Usar o delineamento experimental mais simples possível;
- Reconhecer a diferença entre o que é significativo estatisticamente e o que é significativo na prática seja industrial ou de pesquisa e,
- Reconhecer que a experimentação é um processo iterativo.

Os métodos estatísticos são adequados para solucionar problemas que envolvem grande número de corridas experimentais, como acontece em processos com produtos naturais, que apresentam peculiaridades complexas, o que implica, necessariamente, uma análise multivariada para a sua solução. Tais métodos facilitam a determinação do erro experimental, possível confusão entre correlação e causação e complexidade dos efeitos estudados (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005).

3.7.2.3 Técnicas de planejamentos experimentais e otimização

No desenvolvimento de um método analítico deve ser realizado um estudo para otimizar as diferentes variáveis que afetam o processo com o objetivo de alcançar o melhor resultado analítico possível. Essa otimização pode ser feita de duas formas:

- a) **Pelo método tradicional:** o comportamento de cada variável que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo consideradas as possíveis interações entre as mesmas;
- b) **Por meio de técnicas de planejamento multivariado:** as variáveis envolvidas no processo são estudadas e otimizadas simultaneamente.

A otimização multivariada baseia-se em técnicas estatísticas de planejamento e análise, que envolve um número maior de experimentos, maior rapidez e eficiência (GÁZQUEZ *et al.*, 1998). Os planejamentos experimentais podem ser de primeira ordem, que apresentam modelos lineares, ou de segunda ordem, que apresentam modelos quadráticos. Os modelos lineares e quadráticos descrevem a resposta a ser obtida em função das variáveis estudadas.

O planejamento fatorial, completo ou fracionário, é um planejamento de primeira ordem muito utilizado. Por sua simplicidade e baixo custo é indicado para a fase inicial do procedimento experimental, quando há a necessidade de se definir as variáveis independentes mais importantes e estudar os efeitos sobre a resposta escolhida – variável dependente (FERREIRA *et al.*, 2004). Os de segunda ordem são mais completos, pois também determinam a função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis independentes significantes do processo, possibilitando obter uma otimização dos resultados (FERREIRA *et al.*, 2002).

O experimento fatorial 2^k é um tipo especial de planejamento experimental adequado ao estudo eficiente e econômico do efeito conjunto de vários fatores ou variáveis de entrada sobre uma variável de resposta, onde cada fator (k) está presente em apenas dois níveis. Portanto, se o número de níveis for igual a 2, uma série experimental completa se transforma em: $2_1 \times 2_2 \times \dots \times 2_k$, com 2^k experimentos, onde k é o número de variáveis independentes.

Um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem deve ter pelo menos 3 níveis para cada fator, para que os parâmetros do modelo possam ser estimados. A classe preferida de planejamentos de superfície de resposta de segunda ordem é a classe dos planejamentos rotáveis. Um planejamento experimental é dito ser rotacional se a variância da resposta estimada, para algum ponto x, é uma função somente da distância do ponto ao centro e não uma função da direção. Isto implica que o contorno da variância da resposta estimada é formado por círculos concêntricos. Entretanto, um planejamento com esta propriedade deixará a variância da resposta estimada

constante, quando o planejamento gira sobre o centro $(0, 0, 0, \dots, 0)$, daí o nome planejamento rotacional.

Segundo Montgomery e Runger (2003) a aplicação deste tipo de planejamento implica supor-se inicialmente que a resposta seja aproximadamente linear na faixa dos níveis escolhidos. Para experimentos com um grande número de fatores, o fatorial completo resulta em um número muito grande de combinações para serem testadas. Harrel, Ghosh e Bowden (2000) afirmam que o planejamento fracionário permite selecionar um subconjunto de combinações identificando os fatores com pouca ou nenhuma influência no desempenho do sistema.

Faria (1998) afirma que nos projetos fatoriais fracionários se podem desprezar os efeitos de mais alta ordem, visto que, na prática, não são tão influentes na variável de resposta, e isso diminui em muito o número de experimentos. Um detalhamento sobre os planejamentos compostos, de fatoriais completos ou de frações do projeto fatorial são discutidos por Box e Draper (1987) e Khuri e Cornell (1987).

Segundo Khuri e Cornell (1987) as variáveis independentes nos projetos fatoriais em dois níveis são codificadas para facilitar a construção dos projetos experimentais, e isso torna essas variáveis adimensionais. Vantagens adicionais são obtidas quando se trabalham com variáveis codificadas e contínuas (variáveis quantitativas) como, por exemplo, a possibilidade de se ajustarem modelos de primeira ordem (modelos lineares). As variáveis codificadas tanto tornam mais simples a análise computacional dos dados, com o aumento da exatidão na estimativa dos coeficientes do modelo como facilitam a interpretação dos resultados, visto que todas as variáveis passam a ser estudadas dentro de um mesmo intervalo.

3.7.2.3.1 Planejamento Box-Behnken (PBB)

Diz respeito a uma classe de planejamento de experimentos fatoriais incompletos num arranjo de 3 níveis (3^k) nos quais os pontos experimentais são criteriosamente escolhidos para estimar com eficiência um modelo quadrático ou de segunda ordem, satisfazendo com uma aproximação desejável o critério de rotabilidade³ (Figura 3.11) e, que em sua maioria, podem ser dispostos ortogonalmente em blocos (Figura 3.12), resultando em um projeto que faz uso eficiente das unidades experimentais (BOX;

³ Se o desvio padrão da resposta predita (\hat{Y}_z) for constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância do centro do planejamento (MONTGOMERY, 2001).

BEHNKEN, 1960; MANSON, GUNST e HESS, 1989). A exigência de rotabilidade é feita para assegurar uma geração simétrica de informação no espaço das variáveis definidas e graduadas.

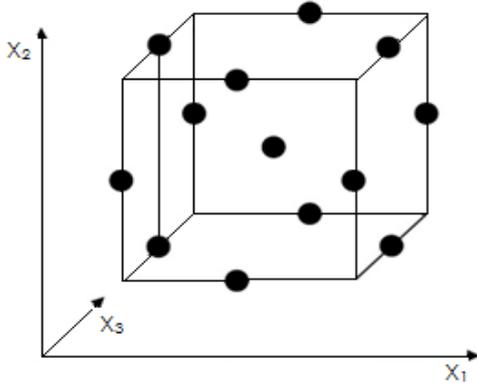


Figura 3.11 – Um cubo que consiste de um ponto central e os pontos médios de suas arestas (Fonte: FERREIRA *et al.*, 2004)

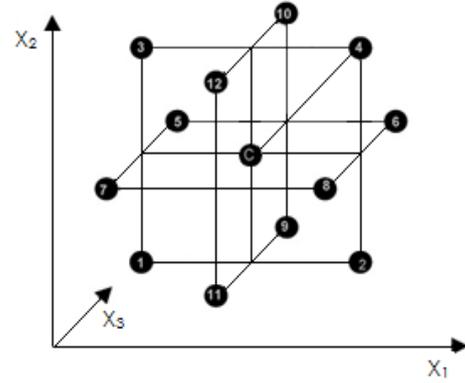


Figura 3.12 – Planejamento fatorial de 2ª ordem emblocado ortogonalmente (Fonte: FERREIRA *et al.*, 2004)

No planejamento de Box-Behnken as variáveis são delimitadas gerando planejamentos rotacionais de segunda ordem. A codificação dos níveis é feita em unidades padronizadas, de forma que os 3 valores alcançados por cada uma das variáveis X_1, X_2, \dots, X_k , assumam os valores -1 (inferior), 0 (médio) e 1 (superior), e supondo também que o modelo quadrático seja gerado pelo método dos mínimos quadrados, conforme a Equação 3.35.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (3.35)$$

Um planejamento rotativo de segunda ordem é tal que a variação de \hat{y} é constante para todos os pontos equidistantes do centro do projeto, ou seja, para todos os pontos para os quais $\rho = (\sum_i X_i^2)^{1/2}$ seja constante. Dentre a classe de projetos rotativos, selecionam-se aqueles para os quais a variação de \hat{y} , (função de ρ), é razoavelmente constante na região do espaço- k coberta pelo experimento. A exigência de rotabilidade é introduzida para assegurar uma geração simétrica de informação no espaço das variáveis definidas e graduadas, até certo ponto correntemente pensadas de modo mais apropriado pelo experimentador.

Os projetos Box-Behnken são formados pela combinação de projetos fatoriais de 2 níveis com projetos de blocos incompletos de uma maneira particular. Isso é ilustrado na Figura 3.13, na qual é mostrado um projeto de blocos incompletos balanceados para o ensaio das variáveis $k = 4$ em blocos $b = 6$ de tamanho $s = 2$.

Os dois asteriscos em todas as linhas do projeto de blocos incompletos são substituídos pelas colunas $s = 2$ do projeto de nível 2^2 . No lugar que não tem asterisco, deve-se substituir por zero. O projeto é completado pela adição de um número de pontos centrais $(0, 0, 0, 0)$, sendo desejável essa combinação.

A Tabela 3.8 apresenta o número de desenhos experimentais Box-Behnken apropriados para a pesquisa de 3 variáveis. Nesta tabela, exceto se indicado de outra forma, o símbolo $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ quer dizer que todas as combinações de mais e de menos níveis podem ser ensaiadas. Sempre que um fatorial obtido não confundir os principais efeitos e duas interações de fator uns com os outros, ele pode ser usado em substituição ao fatorial inteiro.

	x_1	x_2	x_3	x_4
1	*	*		
2			*	*
3	*		*	
4	*			*

Figura 3.13 – Projeto de blocos incompletos balanceados para 4 variáveis em 6 blocos
(Fonte: BOX e BEHNKEN, 1960)

Tabela 3.8 – Planejamento de experimento de três níveis

Número do Planejamento	Número de Variáveis	Matriz do Planejamento	Número de Ensaio
1	3	$\begin{bmatrix} \pm 1 & \pm 1 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 1 \\ 0 & \pm 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$12 + 3 = 15$

(Fonte: BOX e BEHNKEN, 1960)

O número de experimentos necessários para o desenvolvimento do PBB é definido por meio da Equação 3.36, onde N é o número de experimentos, k é o número de variáveis, e C_0 é o número de pontos centrais (FERREIRA *et al.*, 2004).

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (3.36)$$

A matriz de planejamento de Box-Behnken de ordem padronizada para este estudo está apresentada na Tabela 3.9, na qual se verifica que para três variáveis de entrada são necessárias 15 corridas experimentais, das quais 3 são consideradas no ponto central.

3.7.2.3.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Montgomery e Runger (2003) definem a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) como um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta.

Tabela 3.9 – Matriz de planejamento de Box-Behnken ordem padronizada

Corridas	X_1	X_2	X_3
1	- 1	- 1	0
2	+1	- 1	0
3	- 1	+1	0
4	+1	+1	0
5	- 1	0	- 1
6	+1	0	- 1
7	- 1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	- 1	- 1
10	0	+1	- 1
11	0	- 1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Nunes, Seidel e Fabriani (1994) afirmam que essa metodologia trata da representação de superfícies em três dimensões, indicando de forma clara, uma tendência na variável de resposta que deve ser analisada criteriosamente. A partir da determinação da região de interesse, busca-se um detalhamento dessa região visando alcançar as condições nas quais a resposta será otimizada. O ponto ótimo pode ser determinado por inspeção, no caso em que o número de variáveis é pequeno ou, caso contrário, por otimização numérica.

Em geral, representa-se a relação existente entre uma variável de resposta de interesse (y) e k fatores do processo ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$) na forma como está expressa pela Equação 3.37, na qual ε representa um componente de erro aleatório que leva em consideração a variação observada na variável de resposta que não é explicada pelos fatores ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$).

$$y = f(w_1, w_2, w_3, \dots, w_k + \varepsilon) \quad (3.37)$$

Segundo Werkema e Aguiar (1996), esta equação define uma superfície de resposta a partir da qual é possível encontrar qual a condição de operação que permite a variável de resposta alcançar o ótimo (máximo ou mínimo).

Usualmente a função dada pela Equação 3.38 é representada por um polinômio de segunda ordem ou modelo quadrático, na forma da Equação 3.37, como uma aproximação da verdadeira função y , geralmente para que seja possível a obtenção de uma estimativa mais precisa da condição ideal de operação de um processo.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.38)$$

Nesta equação, b_0 , b_i , b_{ii} e b_{ij} são os coeficientes do modelo da regressão, estimados pelo método dos mínimos quadrados, e os X_i , ($i = 1, 2, \dots, k$) representam as variáveis independentes codificadas, relacionadas linearmente a θ_i pela Equação 3.39, na qual θ_i é o valor da variável de entrada em unidades originais, θ_i^0 é o valor central⁴

⁴ Média entre os valores do nível baixo e do nível alto da variável θ_i

em unidades originais, e d_i representa a metade da diferença entre os valores dos níveis baixo e alto de θ_i . O termo ε constitui-se num componente de erro aleatório, em que se assume ser normalmente distribuído com média 0 e variância σ^2 , ou seja, $\varepsilon \approx N(0, \sigma^2)$.

$$X_i = \frac{\theta_i - \theta_i^0}{d_i} \quad (3.39)$$

As formas mais frequentes das superfícies de resposta, dadas por modelos polinomiais de segunda ordem, estão ilustrados em Box, Hunter e Hunter (1978).

No método clássico de experimentos, as variáveis independentes de um determinado processo são avaliadas uma de cada vez, mantendo-se as demais constantes, sendo a resposta (variável dependente) estimada por um método de medida adequado. É uma técnica que requer um grande número de ensaios no caso de experimentos multivariados e apresenta limitações nas conclusões, em consequência de possíveis interações entre as variáveis estudadas.

É um método estatístico que utiliza dados quantitativos de um desenho experimental, adequado para determinar, e simultaneamente, solucionar equações multivariadas. Basicamente a MSR é um processo em quatro etapas, nesta ordem:

- a) **Identificação dos fatores** – identificar até cinco fatores que sejam críticos ao estudo, os responsáveis pela maior variação no processo. Nesta etapa, presume-se que o pesquisador conheça quais são os fatores que influem no processo. Se não for o caso, devem-se realizar experimentos preliminares para identificar os principais fatores.
- b) **Definição dos níveis** – definir a faixa em que os fatores estarão contidos. Se a faixa for muito ampla corre-se o risco de não se encontrar o ótimo. Nesse caso, um segundo planejamento com faixa mais restrita deve ser realizado.
- c) **Escolhe do desenho experimental apropriado** – os desenhos estabelecem uma ordem em como os experimentos devem ser realizados. Ao cobrir a faixa escolhida para o experimento enfatizam-se os pontos mais próximos ao ponto médio (ponto central), ao mesmo tempo em que são reduzidos os números de experimentos.
- d) **Análise dos dados** – analisar os dados usando um programa computacional adequado. As conclusões desses experimentos devem ser confirmadas por experi-

mentos posteriores na condição considerada ótima. Como em qualquer outro estudo científico, os resultados não podem ser extrapolados dos limites estabelecidos.

A MSR tem ampla aplicação na pesquisa, pois considera vários fatores em níveis diferentes e as interações correspondentes entre estes fatores e níveis. No contexto do planejamento de experimentos, o principal objetivo dos pesquisadores é caracterizar a relação entre uma ou mais variáveis resposta e um conjunto de fatores de interesse. Isso pode ser executado pela construção de um modelo que descreva a variável resposta em função dos valores aplicáveis desses fatores.

Segundo Cecon e Da Silva (2011) o uso dessa metodologia se deu inicialmente na indústria química com base nos fundamentos propostos por Box e Draper (1987). No setor da agricultura tem sido muito utilizada para determinar o rendimento de cultivares, como efeito de diferentes níveis de nutrientes aplicados ao solo. Outros fatores como densidade de plantio e intensidade de irrigação, também foram levados em consideração. A superfície de resposta é útil quando não se conhece a relação exata entre os fatores.

No planejamento de experimentos para estudar ou ajustar superfícies de resposta, a função de resposta é caracterizada em região de interesse do pesquisador, para que seja possível utilizá-la na prática. Após o ajuste do modelo aos dados, é possível estimar a sensibilidade da resposta aos fatores, além de determinar os níveis dos fatores nos quais a resposta é ótima (por exemplo, máxima ou mínima). Quando a superfície de resposta é função de um único fator, a resposta pode ser plotada como uma curva em duas dimensões como mostra a Figura 3.14.

Os pontos plotados representam pares de respostas observadas (y) para cada um dos três níveis quantitativos do fator (x). O modelo ajustado pela curva caracteriza a superfície de resposta e identifica onde a resposta máxima é obtida. Quando a superfície de resposta é uma função de dois ou mais fatores, as situações experimentais ainda podem ser descritas graficamente. Gráficos de contorno e superfície são úteis para estabelecer condições de operação para obterem-se valores desejáveis da resposta.

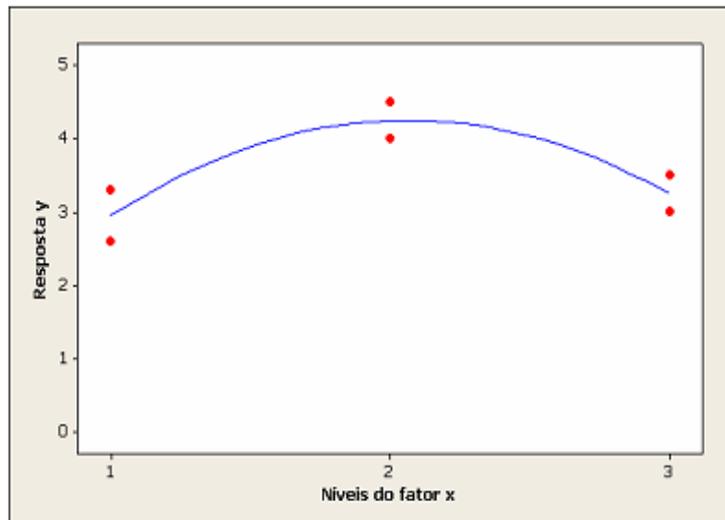


Figura 3.14 – Gráfico de Superfície de Resposta de um modelo ajustado no qual os pontos plotados representam pares de respostas observadas (y) para cada um dos três níveis quantitativos do fator (x) (Fonte: www.minitabbrasil.com.br)

Em um gráfico de superfície, os valores dos dois fatores são representados nos eixos x e y, enquanto os valores da resposta são representados no eixo z. Ele fornece uma visão tridimensional que pode exibir um desenho mais claro da superfície de resposta. Como exemplo, na Figura 3.15 está mostrada uma superfície de resposta (A) e o seu contorno (B) de um estudo de concentração de ácido fólico em leites enriquecidos.

Tanto o peso da amostra quanto o volume de ácido tricloroacético no processo de determinação de ácido fólico (AF) foram as variáveis que mais se destacaram, sendo as mesmas usadas no gráfico de superfície e na curva de contorno para observação das melhores faixas de respostas.

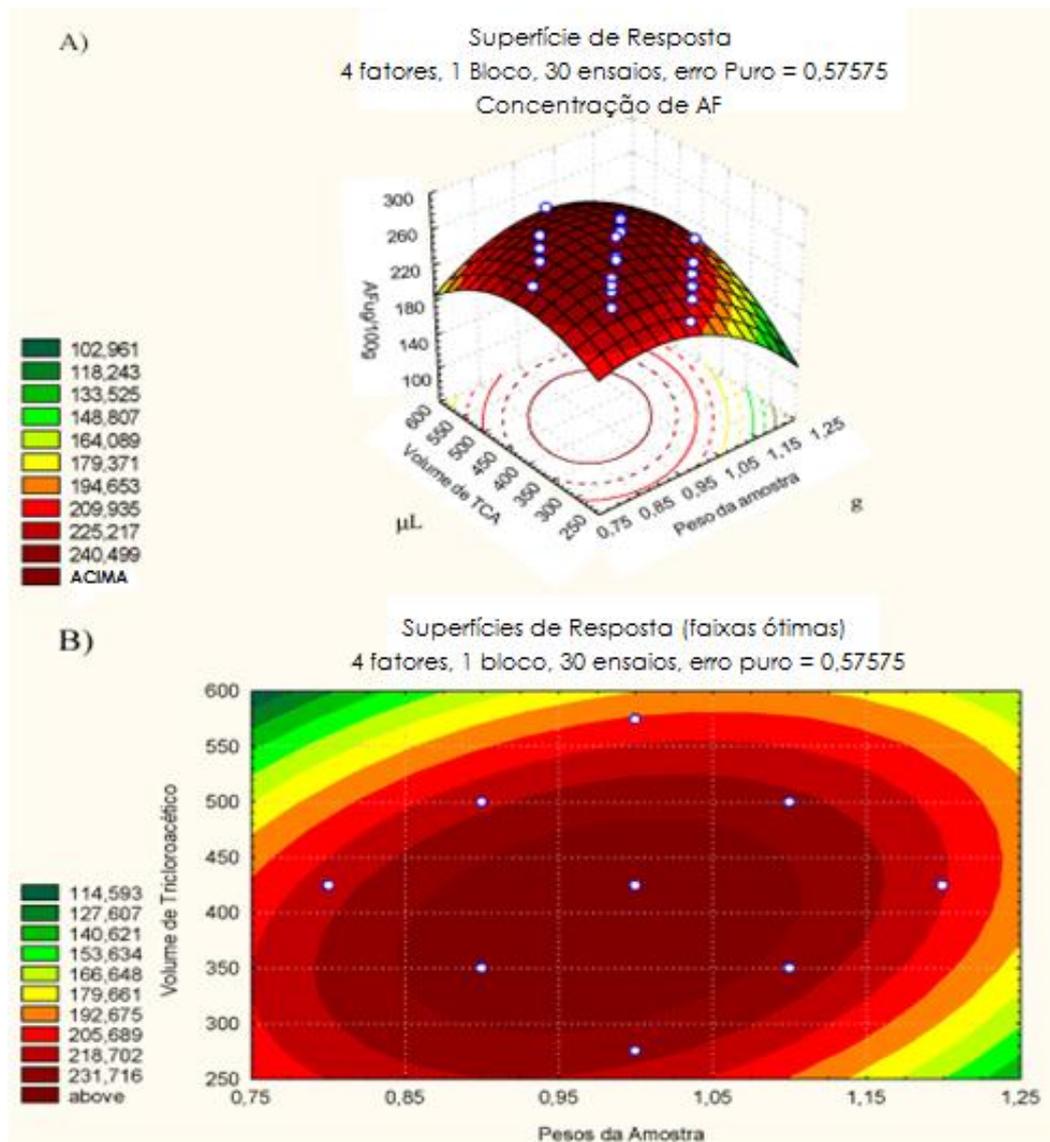


Figura 3.15 – Gráfico da Superfície de Resposta (A) e Gráfico da Curva de Contorno (B) na determinação de ácido fólico (AF) em função do volume de ácido tricloroacético (TCA) e peso da amostra (Fonte: CATHARINO e GODOY, 2001)

3.8 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI

3.8.1 Plantas com atividades citotóxicas

A utilização de plantas buscando o restabelecimento da saúde vem sendo utilizada ao longo dos séculos por diversas culturas, fundindo hoje os conhecimentos populares das mais variadas origens e agregando novas descobertas científicas (RATES, 2001; OKIGBO, EME e OBBOGU, 2008). O uso de plantas medicinais tornou-se um recurso terapêutico alternativo de grande aceitação pela população e vem sendo admi-

do também medicina convencional desde que sejam utilizadas plantas cujas atividades biológicas tenham sido investigadas cientificamente, comprovando sua eficácia e segurança (NOLDIN *et al.*, 2003). O emprego de plantas medicinais com fins terapêuticos é uma prática da qual a população se tem utilizado, porém sem dados científicos que comprovem sua eficácia ou seu espectro toxicológico no homem (MARTINAZZO e MARTINS, 2004).

Apesar da enorme quantidade de plantas existentes na Terra, a maioria é desconhecida do ponto de vista científico. Apenas 5% foram estudadas sob o aspecto fitoquímico, e uma porcentagem ainda menor foi avaliada sob os aspectos biológicos. Desta forma, este é um fator de incentivo ao estudo das plantas, visando sua utilização como fonte de recursos terapêuticos, pois o reino vegetal representa um vasto celeiro de moléculas a serem descobertas (CECHINEL-FILHO e YUNES, 1998; VEIGA-JÚNIOR e PINTO, 2005).

Plantas com propriedades terapêuticas têm uma grande relevância na medicina mundial (MINJA, 1994; ALMEIDA, NAVARRO e BARBOSA-FILHO, 2001; SILVA *et al.*, 2003; ROCHA *et al.*, 2005; BEZERRA *et al.*, 2006; FUNKE e MELZIG, 2006; LEITÃO *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2006; BARBOSA-FILHO *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2007). O puxuri, por exemplo, vem sendo desde muito tempo utilizado de maneira sistemática no tratamento de algumas doenças, mesmo que não se tenha qualquer diagnóstico das mesmas.

Segundo Brasil (2013), em relação aos fitoterápicos há de se considerar que:

- São medicamentos obtidos de plantas medicinais, empregando-se exclusivamente derivados de droga vegetal (extrato, tintura, óleo, cera, exsudato, suco e outros). Não é objeto de registro como medicamento fitoterápico, planta medicinal ou suas partes, após processos de coleta, estabilização e secagem, mesmo estando íntegra, rasurada, triturada ou pulverizada.
- Como qualquer medicamento, devem oferecer garantia de qualidade, ter efeitos terapêuticos comprovados, composição padronizada e segurança de uso para a população.
- Sua eficácia e segurança devem ser validadas por meio de levantamentos etnofarmacológicos, documentação técnico-científica em bibliografia e/ou publicações indexadas e/ou estudos farmacológicos e toxicológicos pré-clínicos e clínicos.

- Sua qualidade deve ser alcançada mediante o controle das matérias-primas, do produto acabado, materiais de embalagem, formulação farmacêutica e estudos de estabilidade.

Diante do uso descontrolado de fitoterápicos, tornou-se fundamental desenvolver pesquisas para comprovar cientificamente a eficácia de várias plantas medicinais de uso popular, visando estabelecer suas indicações, contraindicações e principalmente seus efeitos tóxicos. Na área da fitoterapia, por exemplo, pesquisas são realizadas com o propósito de encontrar plantas que possuam princípios ativos na estrutura celular do eritrócito (CORRÊA *et al.*, 2003 apud ALÍCIO, 2011).

Forbes e Forbes (1994) afirmam que para se conhecer a constituição química das plantas aplicadas na medicina popular há de se estudar as interações do organismo com os efeitos das muitas classes de compostos e moléculas que podem existir numa planta. Os testes de toxicidade são feitos com o objetivo de avaliar ou de prever os efeitos tóxicos nos sistemas biológicos e dimensionar a toxicidade relativa das substâncias.

3.8.2 Conceitos e Definições

A toxicologia tem como objeto fundamental estudar a intoxicação sob todos os aspectos. Por intoxicação entende-se a manifestação (clínica e/ou laboratorial) de efeitos adversos que revelam um estado patológico causado pela interação de um toxicante, isto é, de um agente químico qualquer e um organismo. Os agentes tóxicos são, portanto, substâncias químicas capazes de quebrar o equilíbrio orgânico, de provocar alterações na homeostase de um organismo (LARINI, 1993).

Desse modo, este autor define a toxicidade como sendo uma propriedade potencial que as substâncias químicas possuem, em maior ou menor grau, de instalar um estado patológico em consequência de sua introdução e interação com um organismo. Esta maior ou menor gravidade de ação dependerá de fatores relacionados com a substância química, com o organismo e com o ambiente onde a ação ocorre.

Esta propriedade é verificada por meio da avaliação toxicológica onde se obtém dados como dosagem, sinais, efeitos provocados que irão determinar o potencial de toxicidade. A avaliação toxicológica é feita pelo fornecimento de dosagens extrato do componente em análise para animais. Caracteristicamente a toxicidade pode ocorrer de forma aguda, subcrônica ou crônica (LIMA, 2009).

Segundo Dux e Stalzer (1988) os fatores que mais influem na toxicidade de uma substância são a frequência da exposição, a duração da exposição e a via de administração. Existe uma relação direta entre a frequência e a duração da exposição na toxicidade dos agentes tóxicos. Para se avaliar a toxicidade de uma substância química é necessário conhecer o tipo de efeito que ela produz, a dose para produzir esse efeito, as informações sobre as características ou propriedades da substância, as informações sobre a exposição e sobre o indivíduo.

3.8.3 Classes de toxicidade

A toxicidade de uma substância pode ser classificada de várias formas de acordo com o tempo de resposta e a severidade:

3.8.3.1 Segundo o tempo de resposta:

- **Aguda:** é aquela em que os efeitos tóxicos em animais são produzidos por uma única ou por múltiplas exposições a uma substância, por qualquer via, por um curto período, inferior a um dia. Geralmente as manifestações ocorrem rapidamente.
- **Subcrônica:** é aquela em que os efeitos tóxicos em animais produzidos por exposições diárias repetidas a uma substância, por qualquer via, aparecem em um período de aproximadamente 10% do tempo de vida de exposição do animal ou alguns meses.
- **Crônica:** é aquela em que os efeitos tóxicos ocorrem depois de repetidas exposições, por um período longo de tempo, geralmente durante toda a vida do animal ou aproximadamente 80% do tempo de vida.

3.8.3.2 Segundo a severidade:

Leve – É aquela em que os distúrbios produzidos no corpo humano são rapidamente reversíveis e desaparecem com o término da exposição ou sem intervenção médica;

Moderada – É aquela em que os distúrbios produzidos no organismo são reversíveis e não são suficientes para provocar danos físicos sérios ou prejuízos à saúde;

Severa – É aquela em que ocorrem mudanças irreversíveis no organismo humano, suficientemente severo para produzirem lesões graves ou a morte.

Segundo a classificação de toxicidade adotada pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA), os níveis de toxicidade leve, moderada e severa são subdivididos ainda em toxicidade:

- a) **Local aguda** – Efeitos sobre a pele, as membranas mucosas e os olhos após exposição que varia de segundos a horas.
- b) **Sistêmica aguda** – Efeitos nos diversos sistemas orgânicos após absorção da substância pelas diversas vias. A exposição varia de segundos a horas.
- c) **Local crônica** – Efeitos sobre a pele e os olhos depois de repetidas exposições durante meses e anos.
- d) **Sistêmica crônica** – Efeitos nos sistemas orgânicos depois de repetidas exposições pelas diversas vias de penetração durante um longo período de tempo.

Há também outros tipos de toxicidade, tais como:

- **Desconhecida** – É aquela em que os dados toxicológicos disponíveis sobre a substância são insuficientes.
- **Imediata** – É aquela que ocorre rapidamente depois de uma única exposição.
- **Retardada** – É aquela que ocorre rapidamente depois de um longo período de latência. Por exemplo, as substâncias cancerígenas.

Os ensaios de toxicidade de doses repetidas são utilizados para se obter informações sobre a toxicidade de substâncias químicas com exposições repetidas. Nestes estudos, que podem durar 28 ou 90 dias, determina-se o estabelecimento dos níveis nos quais não são observados efeitos tóxicos, a identificação e caracterização dos órgãos afetados, a severidade após a exposição repetida e a reversão dos efeitos tóxicos. A via de administração deve ser aquela pretendida para o uso, ou de provável exposição (OK-PEKON *et al.*, 2004).

Segundo Pita (2011) muitos trabalhos com base em estudos pré-clínicos *in vivo* de produtos naturais, se valem de parâmetros bioquímicos, hematológicos e anatomopatológicos para avaliar possíveis sinais de toxicidade em organismos. Em estudos farmacológicos/toxicológicos, após exposição às drogas, analisam-se parâmetros que avaliam

possíveis alterações na função hepática, função renal, e parâmetros hematológicos. Também, exames anatomopatológicos (macro e microscópicos) são fundamentais, pois analisam a estrutura e a função, em nível celular. Uma avaliação criteriosa desses parâmetros é fundamental para se detectar uma possível toxicidade de qualquer composto analisado.

3.8.4 Métodos para determinar a avaliação da atividade citotóxica

Alguns ensaios biológicos possibilitam detectar atividades citotóxicas desenvolvidas por extratos vegetais. A avaliação de toxicidade é indispensável para considerar um tratamento seguro (CÁCERES, 1996). Nos ensaios de citotoxicidade são feitas avaliações preliminares e estimativas sobre as propriedades tóxicas dos extratos ou substâncias isoladas dos extratos de plantas (CHAN *et al.*, 1982). Essas análises podem fornecer informações importantes acerca dos riscos à saúde, tanto de humanos quanto de animais, mesmo em períodos curtos de exposição.

Meyer *et al.* (1982) afirmam que um desses ensaios, desenvolvidos para detectar compostos bioativos em extratos vegetais, é o de letalidade com o microcrustáceo *Artemia salina*. Outro tipo de ensaio é o que trata da ação dos extratos de plantas sobre os eritrócitos humanos, aplicado por meio do teste hemolítico (CARVALHO *et al.*, 2009; EVANS, 2002). Este teste se vale do fato de que existem alguns compostos cujas propriedades físico-químicas e biológicas são capazes de modificar a estrutura das membranas das células sanguíneas, causando, conseqüentemente a hemólise.

As análises *in vitro* e *in vivo* são uma forma decisiva para detectar a bioatividade de extratos e de outras substâncias isoladas de plantas (PEQUENO e SOTO-BLANCO, 2006). Por causa da facilidade de obtenção ou a essencial função biológica (transporte de O₂) os eritrócitos são usados como modelo biológico. A hemólise encerra atividade biológica determinante, visto que, por meio desta, pode-se verificar a funcionalidade dos eritrócitos quando estes interagem com a droga testada: um álcool (CHI e WU, 1991; SEEMAN, *et al.*, 1970), surfactantes (GALEMBECK, ALONSO, e MEIRELLES, 1998), anti-helmínticos (MALHEIROS, MEIRELLES e DE PAULA, 2000) e anestésicos locais (SEEMAN, 1972).

3.8.4.1 Atividade *in vivo* frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

Artemia salina é um microcrustáceo da ordem Anostraca, bastante utilizado como bioindicador de toxicidade por causa de sua grande capacidade de formar cistos dormentes, fornecendo, desse modo, material biológico que pode ser armazenado por longos períodos sem perder sua viabilidade e sem a necessidade de se manter, continuamente, culturas de organismo-teste. Tem baixo custo de aquisição e permite fácil manipulação em laboratório (CALOW, 1993; LIMA *et al.*, 2009).

Consiste em avaliar a letalidade de um determinado composto frente a esse crustáceo. A análise é feita mediante o cálculo da Concentração Letal (CL50), ou seja, a concentração que dizima metade de uma população (DOLABELA, 1997). O ensaio de toxicidade frente à *Artemia salina* tem apresentado boa correlação com a atividade anti-tumoral, sendo então indicado na avaliação preliminar da ação de extratos vegetais e compostos puros (SIQUEIRA *et al.*, 2001).

3.8.4.2 Atividade *in vivo* frente ao teste de hemólise

3.8.4.2.1 Hemólise

A hemólise (hemo = sangue; lise = quebra) é a destruição das hemácias ou eritrócitos (glóbulos vermelhos) do sangue por rompimento de sua membrana plasmática, liberando a hemoglobina (Hb) que se difunde para o plasma (sangue circulante – hemólise intravascular; ou num tecido – hemólise extravascular) (WIKIPÉDIA, 2013). Esse rompimento ocorre quando essas estruturas mantêm contato direto com soluções hipotônicas (de baixas concentrações). Segundo Villela *et al.* (1978) e Ascari (2007), a hemólise pode ocorrer pela influência de muitas outras substâncias, sendo mais comum ocorrer devido às saponinas. O aspecto da difusão da hemoglobina sobre um meio difusor é mostrado na Figura 3.16, na qual se recipientes contendo eritrócitos em meio com diferentes concentrações, nota-se que nos recipientes da esquerda e do centro não ocorreu hemólise, ao contrário do da direita evidenciado claramente pela coloração vermelha acentuada.

3.8.4.2.2 Eritrócitos

Os eritrócitos maduros dos mamíferos são células anucleadas que normalmente circulam por alguns meses, apesar de sua limitada capacidade sintética e do fato de se expor repetidas vezes a injúrias mecânicas e metabólicas. O fato de não possuírem núcleo e outras organelas impossibilita a síntese de ácidos nucléicos ou proteínas. Os eritrócitos são células únicas que executam funções vitais no organismo. O objetivo primário desta célula é o transporte de hemoglobina (Hb), visto que esta proteína está associada a outras funções como o transporte de oxigênio (O₂), transporte de dióxido de carbono (CO₂) e tamponamento dos íons de hidrogênio (H⁺) (LACERDA, 2005).

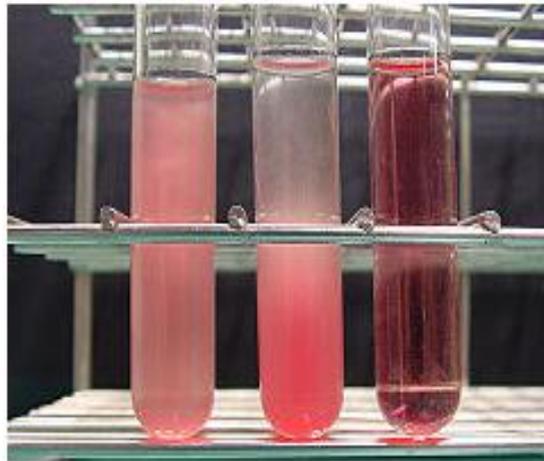


FIGURA 3.16 – Demonstração da ocorrência de hemólise: o tubo da esquerda e o central sem hemólise, o tubo da direita com hemólise (Fonte: WIKIPÉDIA, 2014)

3.8.4.2.3 Hemoglobina

A hemoglobina (Hb) é uma proteína presente nos eritrócitos (hemácias) composta de grupamentos heme que compõe 95% da proteína total desta célula (LEE *et al.*, 1998). É um pigmento presente no sangue responsável por transportar o oxigênio, levando-o dos pulmões aos tecidos de todo o corpo (Figura 3.17).

Os benefícios de conter hemoglobina dentro das células, ao contrário de livre no plasma, incluem: uma meia-vida maior (a Hb livre no plasma possui uma meia-vida de apenas algumas horas), a capacidade metabólica dos eritrócitos de manter o ferro ligado à Hb em seu estado funcional e a habilidade de controlar a afinidade do oxigênio pela Hb, alterando as concentrações de fosfatos orgânicos (especialmente o 2, 3-DPG).



FIGURA 3.17 – Hemoglobina transportando oxigênio no sangue
(Fonte: WIKIPÉDIA, 2014)

3.8.4.2.4 Fragilidade osmótica (FOE)

Jain (1986) define fragilidade osmótica eritrocitária (FOE) como sendo a resistência dos eritrócitos à hemólise, que pode ser avaliada com soluções tamponadas de NaCl em água destilada em concentrações decrescentes de 0,85% a 0. Ela varia com a concentração de sal e segue uma distribuição normal em animais saudáveis, havendo, entretanto, diferenças entre as espécies (JAIN, 1973).

A fragilidade eritrocitária sofre influência de vários fatores dentre os quais a forma, o volume e o tamanho do eritrócito, o tipo e a quantidade de hemoglobina, as diferenças na viscoelasticidade das membranas e na composição química das mesmas (PERK, FREI e HERZ, 1964).

Makinde e Bobade (1994) afirmam que a lise da membrana eritrocitária pode ser evitada, no processo *in vivo*, pelo controle do volume celular por meio da eliminação ativa de solutos. O contato das células com um meio hipotônico faz que haja um aumento no volume celular até atingir um valor crítico de hemólise antes de ocorrer a lise (PONDER, 1948).

Em pacientes humanos, o formato da célula é afetado por alterações na composição da membrana celular (WEED e REED, 1966; TELEN e KAUFMAN, 1999). Doenças associadas a alterações metabólicas como a insuficiência renal e a doença hepática, podem modificar a proporção de fosfolípidos e de colesterol na membrana eritrocitária e conseqüentemente afetar a FOE. Segundo Pittman e Martin (1966) e Telen e Kaufman (1999) a ausência da enzima acetil impede a síntese de lipídios pelos eritrócitos maduros, o que causa alterações significativas na membrana celular de acor-

do com as alterações dos lipídios circulantes (DIMOPOULLOS e BEDELL, 1962; TELEN e KAUFMAN, 1999).

Os eritrócitos apresentam membrana lipoproteica, contendo aproximadamente quantidades iguais de lipídios e proteínas. Os lipídeos são fosfolipídios, em sua maior parte colesterol não esterificado, e têm papel importante na manutenção da flexibilidade e da deformabilidade celular. Os componentes proteicos da membrana são divididos em proteínas transmembrânicas, que atravessam a bicamada lipídica, e proteínas interiores, situadas na base da bicamada lipídica (LACERDA, 2005). Alterações na estrutura da membrana podem afetar o balanço de água e o fluxo de íons, provocando deficiências específicas ou alterações de certos componentes da membrana, resultando em uma série de enfermidades a exemplo da anemia (MURRAY *et al.*, 2005 apud ALÍCIO, 2008).

A membrana celular do eritrócito (Figura 3.18) é composta de 46 – 55% de proteínas, 35 – 45% de lipídios e 10% de oligossacarídeos.

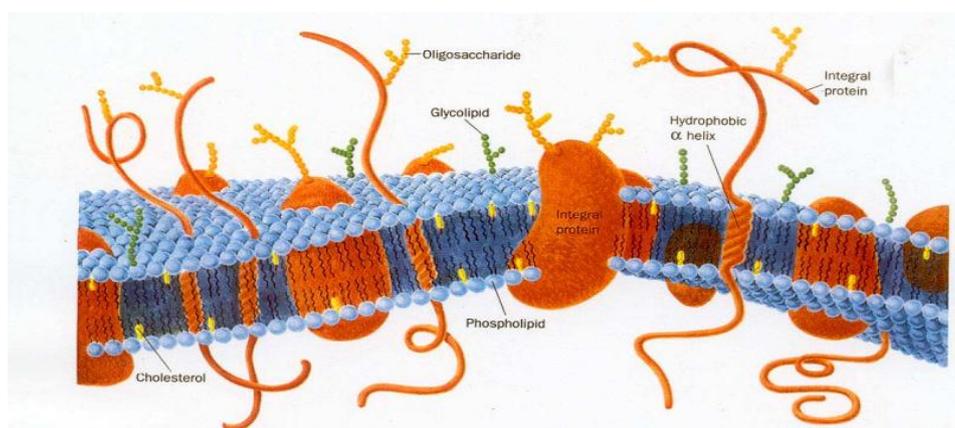


Figura 3.18 – Representação esquemática da membrana de um eritrócito (Fonte: ALVES, 2003)

Segundo Niki *et al.* (1991), os eritrócitos são células com alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados, oxigênio molecular e íons ferro no estado ligado, daí a sua vulnerabilidade a reações nas quais estejam envolvidos radicais livres e podem, também, ser susceptíveis a peroxidação dos lipídios da membrana e hemólise. Assim, essas características potencializam os eritrócitos como elementos investigativos dos efeitos tóxicos e protetores de uma grande variedade de substâncias ou situações com estresse oxidativo. Entretanto, as células possuem um eficiente sistema antioxidante no citoplasma que as tornam excepcionalmente resistente a peroxidação quando os radicais

são produzidos dentro da célula. Para Brandão *et al.* (2005) a ocorrência de hemólise pode ser diretamente correlacionada com o efeito tóxico das substâncias testadas.

Moreira *et al.* (2002) afirmam que em países desenvolvidos, as drogas vegetais são testadas e avaliadas com base em normas e critérios similares àqueles estabelecidos para os medicamentos sintéticos. Contudo, as informações sobre genotoxicidade são muito escassas. Dessa forma é fundamental que se proceda a avaliação dos efeitos mutagênicos de compostos vegetais, visando à redução dos riscos de exposição a esses agentes.

O Guia para Estudos de Toxicidade Pré-clínica de Fitoterápicos, criado no Brasil pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), do Ministério da Saúde, também contempla os estudos de genotoxicidade *in vitro* e *in vivo* utilizando bactérias e células de roedores e de mamíferos (BRASIL, 2004).

3.8.4.2.5 Mecanismos da Hemólise

Segundo Kondo (1976) somente a partir da década de 1930 é que o mecanismo da hemólise começou a ser conhecido. Com os avanços da bioquímica passou-se a entender melhor a ação dos tensoativos (catiônicos, aniônicos e não iônicos) no mecanismo da hemólise e como se dá a interação entre eles e a membrana celular. O mecanismo de hemólise está diretamente relacionado com a estrutura dos tensoativos, isto é, o modo de interação com os componentes da membrana celular vai depender da natureza química dos tensoativos.

Os tensoativos são uma preocupação na indústria de cosméticos, pois dependendo da concentração desses produtos, podem desenvolver atividade tóxica sobre a pele e membranas mucosas. Essa atividade sobre sistemas biológicos é explicada pelas propriedades físico-químicas dos tensoativos. Sob este aspecto, os tensoativos são classificados em quatro grupos, de acordo com sua estrutura química: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros.

Segundo Kondo (1968, 1969, 1976) e Gloxhuber (1974) a capacidade dos tensoativos de serem adsorvidos nas interfaces influi muito nas membranas biológicas, o que resulta em citólise, processo bem demonstrado nos eritrócitos. Pesquisas com vários tensoativos têm mostrado que o poder de toxicidade depende intimamente da sua con-

centração e do comprimento da cadeia do grupo lipofílico e que os tensoativos aniônicos, frequentemente, exibem maior efeito do que os não iônicos (GLOXHUBER, 1974).

- a) **Tensoativo catiônico** – quando em contato com a porção lipoprotéica da membrana celular, interage eletrostaticamente com as moléculas de fosfolipídeos. Ocupa o lugar de algumas moléculas de fosfolipídeos resultando em uma desordem parcial da membrana celular e/ou alteração da sua permeabilidade, permitindo a liberação da hemoglobina no meio, causando o fenômeno de hemólise.
- b) **Tensoativo aniônico** – quando em contato com os eritrócitos são adsorvidos pela camada de proteínas da membrana celular, resultando na solubilização de algumas proteínas e/ou causando mudanças na permeabilidade celular, permitindo a liberação da hemoglobina para o meio extracelular, levando ao processo de hemólise.
- c) **Tensoativo não iônico** – não se conhece bem sua ação, mas admite-se que a incorporação do tensoativo não iônico à porção lipoprotéica da membrana celular possa causar uma desordem parcial da membrana e/ou mudanças na permeabilidade celular, levando à hemólise.

3.8.4.2.6 Mecanismo de desnaturação da hemoglobina

A hemoglobina dos mamíferos é uma proteína conjugada, formada por tetrâmeros com 4 cadeias peptídicas sendo duas cadeias α e duas cadeias β , unidas cada uma a um grupo heme (Figura 3.19). A cadeia α contém 141 resíduos de aminoácidos e a β , 146 resíduos (VILLELA *et al.*, 1978, LEHNINGER, DAVID e KOX, 1995 e VOET e VOET., 1995).

A desnaturação proteica é a perda da ordem estrutural (em níveis secundários, terciários e quaternários, ou uma combinação destas) a qual confere à proteína sua atividade biológica. A desnaturação quase sempre resulta em perda da função da proteína. Segundo Lehninger, David e Kox (1995), a desnaturação pode ocorrer por aquecimento, valores extremos de pH; alguns solventes miscíveis com a água, com o etanol ou com a acetona e detergentes cuja ação provoca a ruptura das interações hidrofóbicas que fazem estável o núcleo das proteínas globulares.

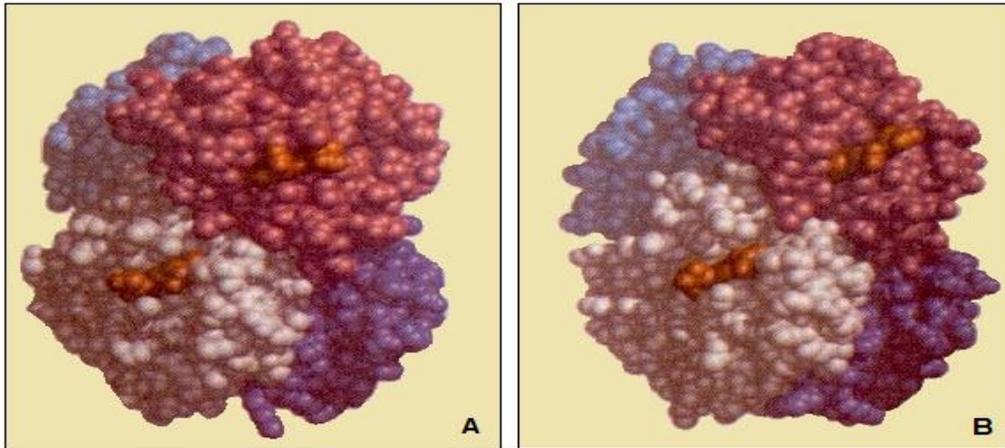


Figura 3.19 – Mudanças conformacionais induzidas na hemoglobina pela ligação com o oxigênio. Em (A) é a oxiemoglobina e em (B) é a desoxiemoglobina. As subunidades α estão ilustradas de branco e azul-claro; as subunidades β estão mostradas de diferentes tons de púrpura e o grupo heme, colorido de vermelho (Fonte: ALVES, 2003)

Hayashi *et al.* (1995) afirmam que o fenômeno de desnaturação da hemoglobina por tensoativos se dá por meio de dois mecanismos: 1) destruição da α -hélice e 2) mudança na cadeia β implicando mudança estrutural e ambiental ao redor do grupo heme. Segundo MacDonald (1994), a hemoglobina em meio aquoso, sem o sistema metemoglobina redutase, presente nos eritrócitos intactos, os grupos hemes da mesma podem se auto-oxidar de forma contínua. Assim, ocorrem alterações na hemoglobina como a dissociação dos tetrâmeros e distorções da estrutura terciária. A Figura 3.20 mostra os fenômenos de oxidação e desnaturação da hemoglobina.

3.8.5 Estado da arte sobre ensaios de toxicidade de extratos de plantas

Provasi *et al.* (2001) estudaram a toxicidade aguda das folhas de carambola, *Averrhoa carambola* L., via intragástrica, considerando que ela é consumida por humanos exclusivamente pela via oral. Como o fígado, provavelmente, está sujeito às maiores concentrações dos princípios ativos dessa planta, em função de sua administração via oral, acrescentaram a avaliação sérica de AST e ALT, duas importantes enzimas indicadoras de hepatotoxicidade. O ensaio da DL50 do extrato aquoso, não revelou ocorrência de mortes nas quatro horas que se seguiram à administração de uma dose de 3,5 g/kg, 1,14 g/kg e 1,14 g/kg, respectivamente, em ratos, em camundongos e em cães. Não se verificou ocorrência de convulsões, aumento ou diminuição da atividade motora, ptose palpebral, salivação, diarreia e outras alterações comportamentais. Também, não

ocorreu elevação sérica da ALT e da AST. Em resumo, além da ausência de morte, não se observou nenhum indicativo de toxicidade hepática aguda nas três espécies investigadas.

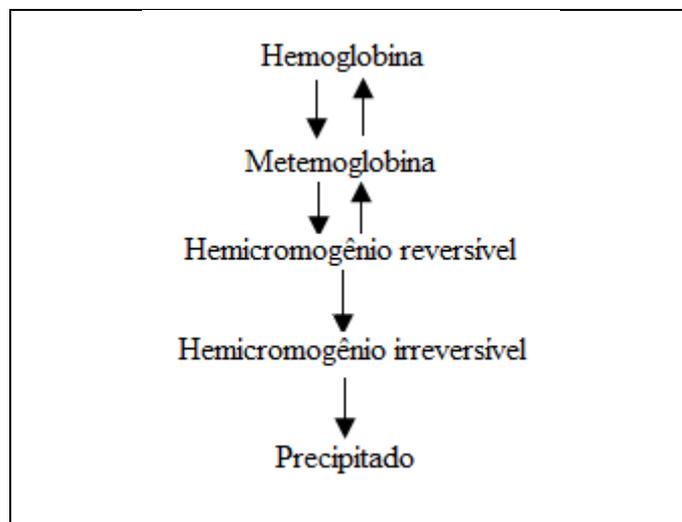


Figura 3.20– Esquema do fenômeno de oxidação e degradação da hemoglobina. O primeiro produto de reação em meio aquoso e pH neutro é a metemoglobina. Esta pode se transformar em hemicromogênio reversível, o qual se não sofrer redução se converterá em hemicromogênio irreversível com consequente precipitação (Fonte: ALVES, 2003)

Mariz *et al.* (2006) avaliaram a toxicidade aguda do extrato etanólico (EE) de partes aéreas de *Jatropha gossypifolia* L., espécie vegetal muito usada na medicina popular, apesar de ser catalogada como planta tóxica. Ratos Wistar foram tratados por via oral com doses únicas do extrato (1,2g/kg; 1,8g/kg; 2,7g/kg; 4,0g/kg e 5,0g/kg) e observados por 14 dias. Os principais sinais de toxicidade encontrados, em alguns animais, foram: ptose palpebral, perda de peso e paralisia do trem posterior. Outras alterações importantes ocorreram apenas em machos tratados com a dose de 5,0g/kg: aumento dos níveis sanguíneos de creatinina, AST, sódio e potássio; diminuição dos níveis de ureia e albumina; leucopenia, além de discretas alterações na coloração e consistência de vísceras. A DL50 foi superior a 4,0g/kg para machos e maior do que 5,0g/kg para fêmeas. Estes resultados indicam uma toxicidade aguda oral relativamente baixa, contudo, sugerem a necessidade da realização de estudos toxicológicos de longa duração com o EE de *Jatropha gossypifolia* L.

Silva *et al.* (2008) estudando a atividade antibiótica do extrato da casca do fruto de romã, *Punica granatum* Linn., para determinar a Concentração Inibitória Mínima

(CIM) contra a ação da bactéria *Staphylococcus aureus*, confirmaram a maior eficácia do extrato frente a penicilina, visto que a penicilina agiu eficientemente sobre apenas vinte e duas das trinta e oito cepas analisadas, ao passo que o extrato apresentou ação antibiótica potencial sobre todas as trinta e oito, formando zonas de inibição de 10 a 36mm de diâmetro.

Subham *et al.* (2008) realizaram estudos neurofarmacológicos, microbiológicos e toxicológicos do extrato etanólico da casca de *Excoecaria agallochasão*. O extrato (dosagens de 100 e 200mg/kg) exibiu significativa atividade antibacteriana *in vitro* contra *Staphylococcus aureus*, *Shigella dysenteriae*, *Shigella sonnei* e *Enterococci* com as zonas de inibição medindo entre 11 a 15mm. Enquanto o extrato mostrou considerável toxicidade em *Artemia salina* (DL50 = 20mg/mL), ele exibiu apenas baixo nível de toxicidade em camundongos.

Almeida *et al.* (2009) realizaram ensaios pré-clínicos iniciais para investigar a toxicidade das folhas de alecrim-pimenta (*Lippia sidoides* Cham.), aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) e barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] e do farelo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), por meio da determinação da dose letal 50% (DL50). Nessa investigação, foram utilizados grupos de camundongos Swiss de mesmo sexo (n =150, sendo 30 animais por tratamento) inoculados, por via intraperitoneal, com diluições seriadas do extrato hidroalcoólico das folhas de alecrim, aroeira e barbatimão e do farelo da casca de pequi. Após a inoculação, os animais foram observados por um período de 14 dias, para determinar a quantidade de mortos, doentes e sobreviventes. O estudo toxicológico pré-clínico agudo demonstrou, em camundongos por via intraperitoneal, toxicidade igual a 0,31mg m/L. DL50 m/L para todas as plantas, exceto para o barbatimão, que apresentou toxicidade igual a 0,25mg m/L. Os autores sugerem que pesquisas devem ser realizadas que visem obter dados de toxicidade das plantas em outras vias para assegurar o uso em saúde humana e animal.

Cunha *et al.* (2009) avaliaram a toxicidade pré-clínica do látex e do extrato etanólico das folhas de *Synadenium umbellatum*, por via oral, em ratas Wistar. Esta planta tem o látex usado empiricamente com antitumoral e anti-inflamatório e existem espécies tóxicas nesta família.

3.9 UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS SEMENTES PARA A PRODUÇÃO DE SABÃO

Durante o ensaio de extração do óleo das sementes de puxuri por arraste com vapor, observou-se que ao final de cada corrida experimental a torta residual apresentava, depois de transcorrido um determinado período de tempo, um aspecto esbranquiçado visualmente e gorduroso ao tato. Com base nessas características, conduziu-se um experimento visando qualificar esse material por meio de parâmetros técnicos e verificar se o mesmo é adequado ou não para a fabricação de sabão.

3.9.1 Histórico sobre a produção de sabão

Segundo Davidson *et al.* (1953) e Spitz *et al.* (1990), o sabão é uma das mais antigas substâncias químicas fabricadas que se tem conhecimento, tendo sido o primeiro deles produzido há mais de dois mil anos, como resultado da reação de gordura animal com as cinzas de plantas.

Não há uma data certa para o surgimento do sabão, existindo várias versões sobre seu aparecimento. Embora não haja nenhum dado histórico documentado, é possível que um material parecido com o sabão tenha surgido na pré-história com a descoberta do fogo.

Barbosa e Silva (1995) relatam que a provável descoberta desse material pelo homem deu-se enquanto assavam pedaços de carne. Possivelmente gorduras derretidas caíam nas cinzas da fogueira, rica em carbonato de potássio, formando uma espécie de coalho branco, após serem molhadas com água da chuva.

A primeira indústria de sabão foi criada na cidade de Marselha, na França, no século IX. Posteriormente, outras indústrias foram instaladas nas cidades de Savona, Veneza e Gênova, na Itália. Naquela época, devido a pouca oferta do produto, o sabão era um artigo de luxo, pois com os conhecimentos existentes, o álcali usado na produção, obtido da evaporação de águas alcalinas naturais ou lixiviação bruta da cinza de madeiras, era muito caro (SHREVE e BRINK, 1980; ZAGO NETO e DEL PINO, s.d.).

Segundo Shreve e Brink (1980), em 1792 o químico francês Nicolas Leblanc conseguiu extrair barrilha (carbonato de cálcio) do sal de cozinha a um baixo custo.

Seus estudos permitiram aos fabricantes da época reduzir os custos de produção garantindo, dessa forma, maior acessibilidade da população ao produto.

Segundo estes autores, por mais de 200 anos houve poucas alterações no processo de produção de sabão. Um grande avanço na produção desse produto se deu em 1937 com o desenvolvimento do processo contínuo de neutralização e hidrólise a alta pressão, bem como o processo de saponificação contínua, pela Empresa Procter & Glamble e os irmãos Lever e Sharpler, respectivamente.

3.9.2 Conceitos e definições

3.9.2.1 Sabão

Do ponto de vista químico, o sabão é um sal de ácido graxo. Tradicionalmente, o sabão é produzido por uma reação entre gordura e hidróxido de sódio e de potassa e carbonato de sódio, todos os álcalis (bases) historicamente lixiviados das cinzas de madeiras de lei. A reação química que produz o sabão é conhecida como saponificação. A gordura e as bases são hidrolisadas em água; os gliceróis livres ligam-se com grupos livres de hidroxila para formar glicerina, e as moléculas livres de sódio ligam-se com ácidos graxos para formar o sabão (WIKIPÉDIA, 2012)

O sabão possui uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, ele é capaz de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares. Ele também é tensoativo, ou seja, reduz a tensão superficial da água, aderindo assim melhor às superfícies.

As principais matérias-primas usadas na fabricação de sabão são os ácidos graxos e as gorduras (animal ou vegetal). Entre as gorduras de origem animal, a mais usada é o sebo bovino. Dentre as gorduras vegetais, as mais usadas são o óleo de palma (óleo de dendê) e o óleo de coco, extraído, principalmente do babaçu (NEVES, 2003).

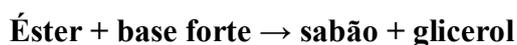
Os sabões comercializados sob a forma de barras, líquidos, pasta ou flocos, são misturas complexas podendo conter principalmente (NEVES, 2000):

- Sais de ácidos (os sódicos e os potássios são os mais importantes);
- Água;
- Glicerina;
- Álcalis cáusticos livres;

- Eletrólitos diversos;
- Ácidos graxos livres;
- Corantes;
- Material saponificável e não saponificável.

3.9.2.2 Reação de saponificação

Em termos gerais, a reação de saponificação ocorre quando um éster em solução aquosa de base inorgânica origina um sal orgânico e álcool. A reação de saponificação também é conhecida como hidrólise alcalina (hidrólise porque o meio está aquoso e alcalino porque o meio é básico - ou alcalino) em virtude da presença da base NaOH e é por meio dela que é possível produzir sabão. Em termos químicos, seria a mistura de um éster (proveniente de um ácido graxo) e uma base (hidróxido de sódio) para se obter sabão (sal orgânico). A reação química abaixo demonstra esse processo:



A reação de saponificação em termos moleculares está mostrada na Figura 3.21 (RITTINER, 1995)

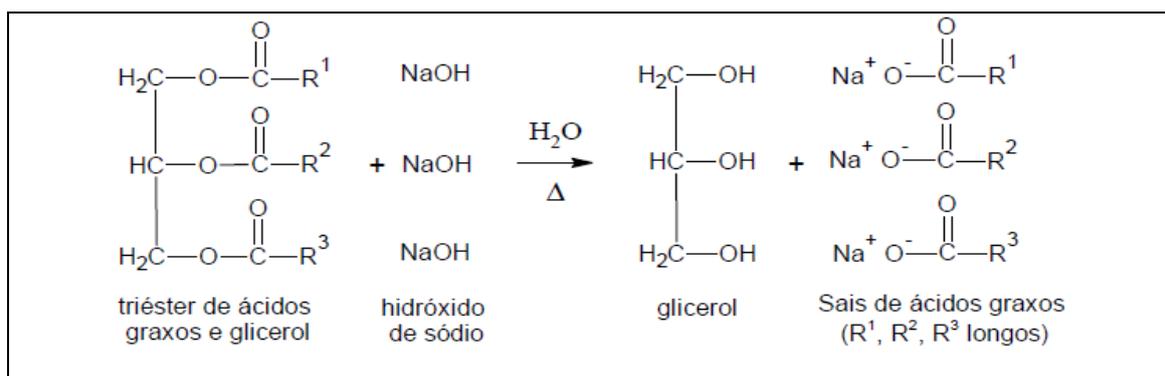


Figura 3.21 – Reação de saponificação utilizando hidróxido de sódio como base inorgânica (Fonte: PERUZZO e CANTO, 2003)

O resultado desta reação dá origem ao sabão, de fórmula geral R-CO-ONa, onde R é usualmente uma cadeia carbônica contendo de 12 a 18 átomos de carbono. A característica estrutural mais importante é que a sua longa cadeia carbônica apresenta

uma extremidade carregada (que é atraída pela água) e a outra não se solubiliza na água. Por exemplo, o estearato de sódio mostrado abaixo, representado pela Figura 3.22.

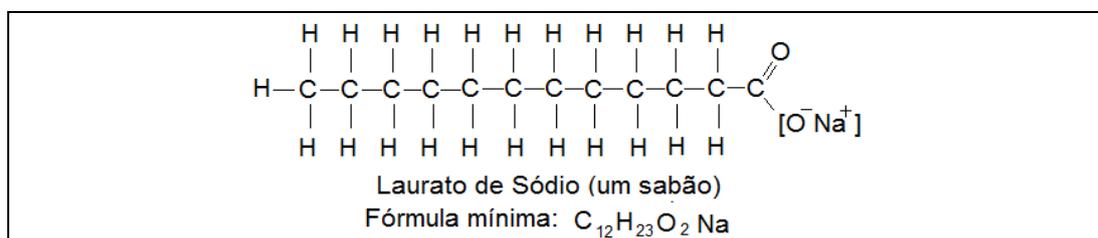


Figura 3.22 – Molécula de um sabão (laurato de sódio) de fórmula estrutural mínima $C_{12}H_{23}O_2Na$ (Fonte: ZAGO NETO e DEL PINO, s/d)

Na fabricação industrial de sabão comum utiliza-se, geralmente, hidróxido de sódio (soda cáustica) juntamente com a matéria graxa de preferência de cada fabricante (ZAGO NETO e DEL PINO, s/d). O processo simplificado da fabricação de um sabão comum é mostrado na Figura 3.23

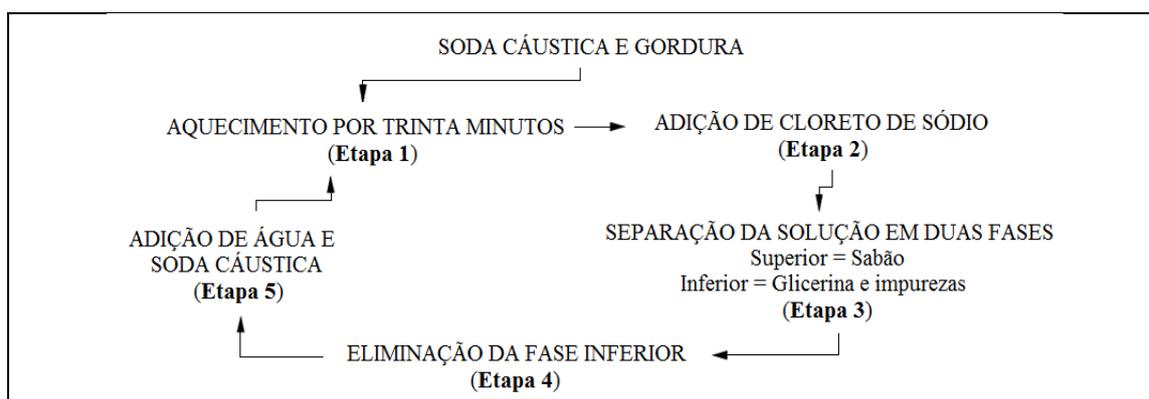


Figura 3.23 – Fluxograma do processo simplificado industrial de fabricação de sabão (Fonte: SANTOS, 2008)

3.9.2.3 Propriedades características de um sabão comum

Segundo Rittner (1995) as propriedades e características de um sabão comum, tais como solubilidade em água, a solubilidade em soluções salinas, poder detergente, poder espumante, viscosidade, temperatura de fusão, dureza, comportamento no esfriamento e solidificação, secagem e umidificação, migração de eletrólitos, modificação na tensão superficial da água, entre outras, variam de acordo com sua composição.

A presença de insaturações na estrutura química dos sabões implica uma cadeia mais curta para efeito de solubilidade, ou seja, quanto maior o número de insaturações maior a solubilidade de um sabão (RITTNER, 1995).

3.9.2.3.1 Índice de saponificação (IS)

Para que haja a conversão da matéria graxa em sabão, é necessário conhecer a quantidade necessária de hidróxido de sódio para saponificar essa matéria totalmente. Tal conversão depende do índice de saponificação, que por definição é o número, em miligrama, de hidróxido de potássio necessário para se neutralizar os ácidos graxos resultante da hidrólise de um grama da amostra (RITTNER, 1995). Ele dá uma ideia do tamanho da cadeia de ácidos graxos que compõem o triglicerídeo e seu valor numérico é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes.

3.9.2.3.2 Índice de peróxido (IP)

A determinação do índice de peróxido é importante, pois os peróxidos são as fontes primárias de oxidação dos lipídios constituintes dos óleos, e ele determina a quantidade de substâncias capazes de oxidá-lo e, conseqüentemente, deteriorá-lo, logo, um alto índice de peróxido não é benéfico, pois interfere diretamente na qualidade do produto final (RUSSELL, 1994). Este índice é definido por meio dos miliequivalentes de peróxidos, por cada 100 gramas de óleo, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste.

3.9.2.3.3 Índice de acidez (IA)

Este índice define o estado de conservação do óleo, pois o mesmo passa por muitos estágios antes de estar pronto para a utilização na fabricação do sabão. Em condições de alta umidade, por exemplo, pode ocorrer hidrólise enzimática da semente, o que causa um aumento da acidez do óleo extraído (MACHADO, CHAVES e ANTONIASSI, 2006). Por definição é a quantidade, em gramas, de ácido oleico livre para cada 100 gramas de óleo analisado (SANTOS, 2008).

3.9.2.3.4 Índice de iodo (I)

É a medida do grau de insaturação de um óleo, definido pela quantidade de halogênio absorvido em 100g de amostra (CAMPOS, 2010).

3.9.2.3.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Métodos analíticos disponíveis para a caracterização de óleos essenciais são pouco sensíveis, de baixa confiabilidade e seletividade, devido a isso, faz-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias mais sensíveis, rápidas e automatizadas. O RMN de H^1 resolve a dificuldade da determinação precisa e adequada do índice de iodo (REDA, 2004). A ressonância magnética nuclear tornou-se ao longo de seu desenvolvimento a principal técnica para avaliação de óleos (AZEREDO *et al.*, 2003 apud REDA, 2004).

O RMN de H^1 é uma técnica extremamente sensível à densidade eletrônica e à população de hidrogênios que gerou o sinal. Hidrogênios em ambientes eletrônicos diferentes fornecem diferentes deslocamentos químicos, e a intensidade do sinal é estritamente proporcional à quantidade de hidrogênio que o gerou (REDA, 2004).

O número de total de insaturações, em moles, é a medida direta da área dos picos normalizados e integrados dos hidrogênios que geraram aqueles sinais, naquelas regiões do espectro (MANNINA, 2003 apud REDA, 2004). A Figura 3.24 mostra o espectro de RMN H^1 genérico de um óleo vegetal.

Portanto, ao se submeter a amostra ao método do RMN de H^1 integrado, obtém-se a medida direta do grau de insaturação da mesma.

3.9.2.3.6 Alcalinidade livre

Permite determinar a quantidade de álcali livre na amostra. O ensaio tem por base o método AOCS Db-3-48. A determinação da quantidade de álcalis livres numa amostra é necessária, pois sabões excessivamente alcalinos podem causar irritação na pele e seu uso contínuo pode vir a causar inclusive dermatites (FELTRE, 1992).

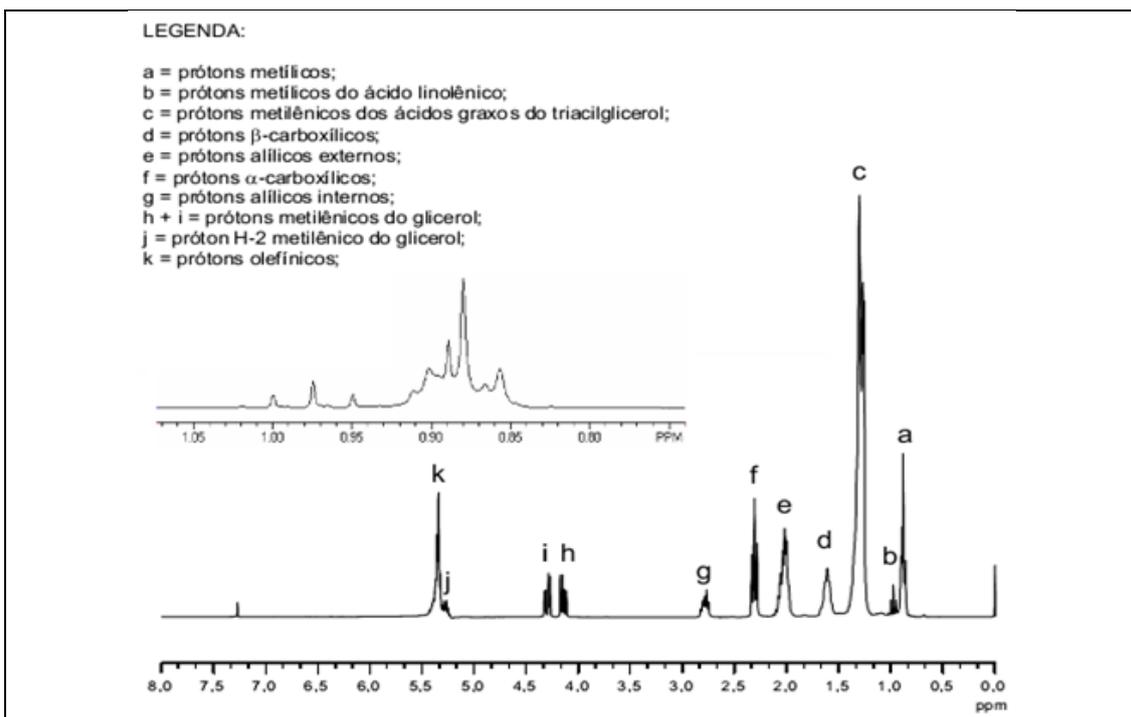


Figura 3.24 – Espectro RMN de H^1 genérico de um óleo vegetal. A inserção mostra os sinais dos prótons H^1 da metila do ácido linolênico em 0,98 ppm (sinal em b)
(Fonte: MANNINA (2003) apud REDA, 2004)

3.9.2.3.7 Insolúveis em álcool

É baseado no método AOCS Db 2-48, e determina aproximadamente as substâncias presentes no sabão que são ou não solúveis em água. Ao dissolver-se a amostra em álcool essas substâncias insolúveis são separadas numa fração sólida, enquanto que as solúveis passam pelo filtro juntamente com o álcool.

3.9.2.3.8 Insolúveis em água

Similar ao método de determinação de solúveis em álcool, nesse caso o que é verificado é a quantidade de substâncias presentes no sabão, solúveis ou não em água. O procedimento é bem semelhante ao de insolúveis em álcool, a partir da segunda lavagem e filtração com álcool, é feita a lavagem dos precipitados com 5 porções consecutivas de 50ml de água destilada em temperatura de aproximadamente 60°C.

3.9.2.3.9 Rachaduras ou fissuras

Ensaio utilizado para quantificar o grau de plasticidade do sabão por meio da análise das fissuras superficiais do sabão.

3.9.3 Produção de sabão a frio em escala de laboratório

A matéria graxa é saponificada num reator batelada pela soda cáustica, transfere-se o produto resultante para formas onde a reação de saponificação se processa, por um período de tempo equivalente a aproximadamente 72 horas (CAMPOS, 2010).

O produto final pode ser opaco ou translúcido, os opacos têm seus sais orgânicos sob a forma de cristais, a luz incide sobre os mesmos, é refletida de um para outro e então é absorvida. Nos translúcidos, uma substância que impede a cristalização dos sais é adicionada, impedindo o agrupamento dos cristais, como consequência, a luz incidida não é absorvida, mas sim passa através da massa dando translucidez para ela (RITTNER, 1995).

É um processo mais simples do que o processo a quente, além de utilizar equipamentos mais compactos e mais baratos (RITTNER, 1995). Segundo Deivson *et al.* (2006), a desvantagem do processo diz respeito ao fato de ele não permitir a recuperação da glicerina. Por esse motivo, o sabão originado é do tipo emplastado, pois contém toda a glicerina contida inicialmente no óleo.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Procedência e acondicionamento

O material utilizado neste trabalho, ramos finos, folhas e sementes moqueadas⁵ de puxuri [*Licaria puchuri-major* (Mart.), Kosterm., *Lauraceae*], foi adquirido no município de Borba, Estado do Amazonas (Figura 4.1), uma das áreas de ocorrência natural dessa espécie. As sementes comercializadas no município são coletadas, em geral, em pontos distribuídos ao longo dos igarapés Piaba, Querosene (Figura 4.2) e Puxurizal (Figura 4.3), que atravessa o assentamento do INCRA (Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária) denominado Puxurizal, onde um dos assentados tem um plantio experimental dessa espécie. O existem registros de ocorrência do puxuri também nos municípios de Silves, Santa Izabel do Rio Negro e Marã nesse Estado.

A identificação da espécie de estudo foi feita por comparação com material registrado e depositado nos herbários do Curso de Engenharia Florestal do Centro de Estudos Superiores de Itacoatiara da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas – CESIT/EST/UEA (registro nº 4.036), do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA (registro nº 92.091) e da EMBRAPA Amazônia Ocidental (registro nº 185.904). Um exemplar de exsicata de folhas registrada no herbário da EMBRAPA é mostrado na Figura 4.4. As Figuras 4.5 a 4.10 ilustram aspectos dos ramos e folhas da planta, do seu fruto e de suas sementes.

⁵ O moqueamento é uma leve torrefação das sementes recém-colhidas, feita em forno de torrar farinha de mandioca, para a retirada do casquilho que as envolve, semelhantemente ao que se faz com café em coco ou com amendoim (Figura 4.11).

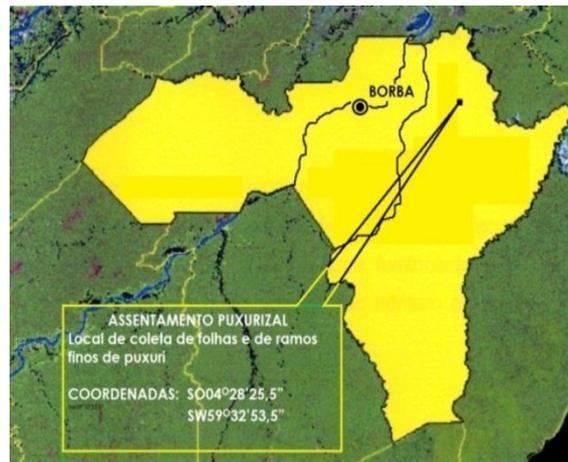


Figura 4.1 – Mapa de localização do município de Borba e indicação do local de coleta de folhas e ramos finos (Fonte: GRAÇA, 2003 - com adaptações)



Figura 4.2 – Vista parcial do igarapé do querosene (as setas indicam indivíduos de puxuri) (Fonte: GRAÇA, 2003)



Figura 4.3 – Vista parcial do Igarapé do puxurizal (Foto: Eduardo Mafra)



Figura 4.4 – Exsicata de folhas de puxuri registrada no herbário da Embrapa Amazônia Ocidental (Foto: Narciso Cardoso)

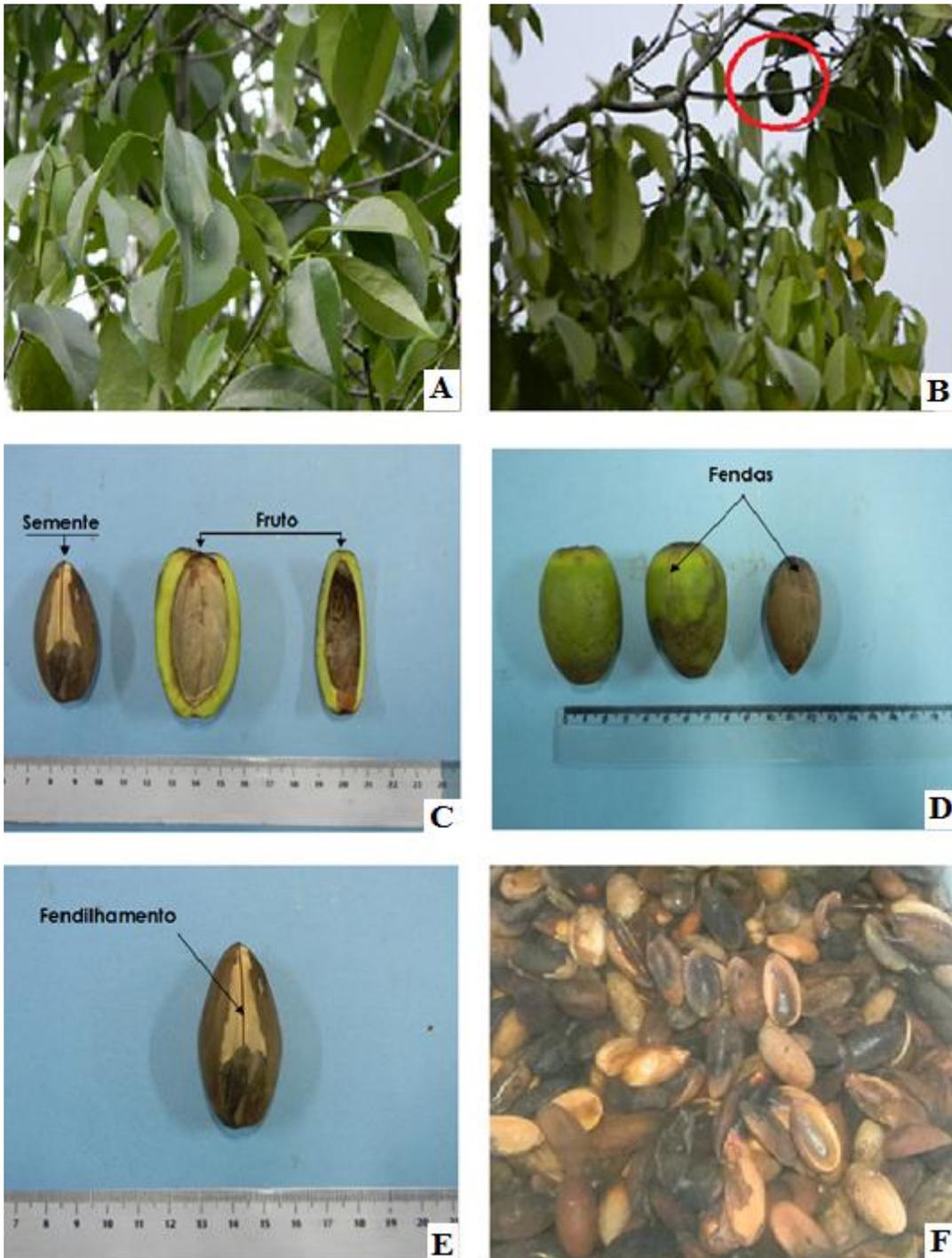


FIGURA 4.5 – Aspectos gerais do puxuri: A) Ramos e das folhas do puxuri; B) Fruto isolado de puxuri (no detalhe) preso à cúpula com a qual se prende ao galho; C) Semente inteira e aspectos internos do fruto de puxuri; D) Fruto do puxuri mostrando as fendas naturais na casca verde (epicarpo e mesocarpo) ao centro, e a semente aparente; E) Semente do puxuri em processo de fendilhamento natural que resulta em dois cotilédones, e F) Sementes moqueadas de puxuri prontas para serem comercializadas.



Figura 4.6 – Moqueamento das sementes de puxuri *in natura*
(Fonte: GRAÇA, 2003)

As sementes, folhas e ramos finos foram acondicionados em sacos de papel, transportadas até Belém por via aérea e armazenadas nas dependências do Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais da Faculdade de Engenharia Química – LEPRON/FEQ, do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, em ambiente com circulação de ar natural, na temperatura média de 25°C e umidade relativa em torno de 75%, atingindo nessas condições a umidade de equilíbrio de 16%, em base úmida, até a realização do trabalho.

4.1.2 Anatomia das sementes, dos ramos finos e das folhas de puxuri

Visando identificar as estruturas anatômicas que abrigam células secretoras de óleo (células oleíferas), foi feito um estudo anatômico das sementes e das partes aéreas do puxuri. Parte deste estudo foi realizada no Laboratório de Botânica da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Amazonas (FCA/UFAM), parte no Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira da Coordenação de Pesquisa de Produtos Florestais do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (CPPF/INPA) e parte no Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG). Para isso, foram feitas lâminas semipermanentes e permanentes usando material fresco e material seco ao ar.

As lâminas semipermanentes foram confeccionadas de cortes histológicos no pecíolo, na região mediana da folha e na semente (transversal e longitudinal), clarificados, corados com safranina e azul de astra em solução aquosa (BUKATSCH, 1972; BURGUER e RICHTER, 1991) e montados em gelatina glicerinada (DOP e GAUTIÉ, 1928).

Para a confecção de lâminas permanentes, o material fixado em FAA 70 (JOHANSEN, 1940), foi seccionado na região do pecíolo e na região mediana da folha e desidratado pelas séries etanólica e etanólica-acetobutílica crescente, infiltrado e incluído em parafina histológica, de acordo com o protocolo de Kraus e Arduin (1997).

Posteriormente, os blocos foram cortados com o auxílio de micrótomo rotativo marca Leica, modelo RM 2025, com espessura variando entre 8 e 10 μ m e os cortes distendidos em lâmina albuminada. Após 24 horas, os cortes foram submetidos à série etanólica-acetobutílica decrescente, corados com azul de astra e fucsina básica (LUQUE, SOUSA e KRAUS, 1996; GERLACH, 1984; ROESER, 1972). Em seguida, os cortes sofreram a ação de desidratação pela série etanólica-acetobutílica crescente e foram montados entre lâmina e lamínula com resina sintética.

4.1.3 Caracterização física das sementes de puxuri

O conhecimento das propriedades físicas das sementes de puxuri é importante para o estudo dessa matéria-prima, assim como para o projeto de equipamentos, desenvolvimento e simulação de processos unitários. Desta forma foram determinadas experimentalmente as suas propriedades físicas, detalhadas, além do valor médio das suas dimensões, das suas massas e a quantidade de sementes por quilograma:

4.1.3.1 Dimensões e massa individual das sementes de puxuri e quantidade de sementes por quilo

Para este estudo considerou-se a semente como sendo apenas o cotilédone, pois é dessa forma que elas são vendidas no comércio de Borba. A Figura 4.7 mostra o cotilédone e as suas dimensões lineares (comprimento, largura e espessura).

As dimensões, em milímetros, foram medidas usando-se paquímetro analógico marca Mitutoyo, com ajuste fino de 0,05mm. Após medidas as dimensões, as sementes foram pesadas, uma a uma, em balança analítica, marca GEHAKA, modelo AG 200, com precisão de 0,0001g. Foram medidas as dimensões e determinadas as massas de um total de 100 (cem) sementes, tomadas ao acaso no lote de estudo. O valor da massa da semente é dado pela média aritmética das massas das 100 sementes.

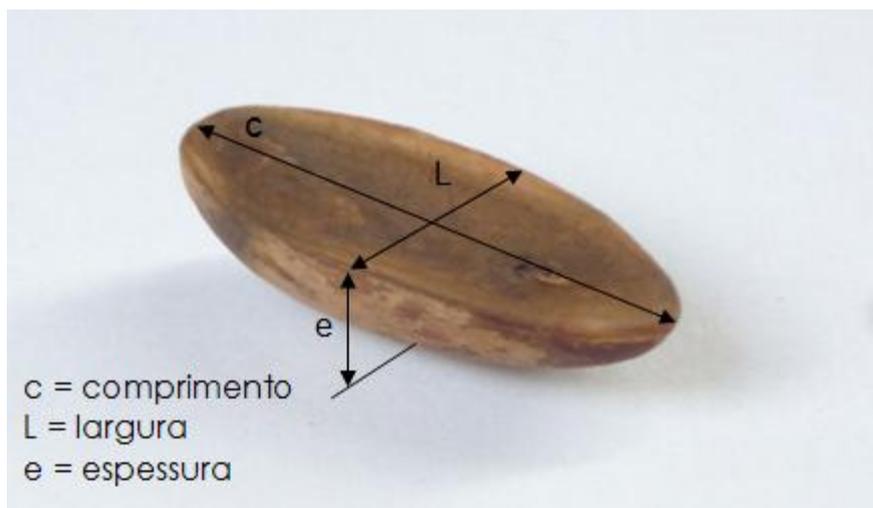


Figura 4.7 – Dimensões (comprimento, largura e espessura) da semente de puxuri
(Foto: Eduardo Mafra)

Para a determinação da quantidade de sementes por quilo pesava-se 1 quilograma de sementes e contava-se a quantidade de sementes contidas em cada pesagem. O resultado dessa determinação era a média das quantidades de sementes em cada pesagem, num total de 10 pesagens.

4.1.3.2 Massa específica real ou absoluta e aparente

4.1.3.2.1 Massa específica real ou absoluta

A massa específica real ou absoluta das sementes de puxuri foi determinada com cinco repetições, no LEPRON/FEQ/ITEC/UFPA⁶, por dois métodos distintos: método do deslocamento de líquidos, usando provetas graduadas (Figura 4.8) e por de picnometria de comparação, segundo Webb e Orr (1997), usando a água como líquido e balões volumétricos de fundo chato com recipientes (Figura 4.9).

a) Deslocamento de água usando provetas como recipiente:

- Tomaram-se 5 (cinco) provetas de diferentes capacidades;
- Pesaram-se as amostras que seriam utilizadas no ensaio;

⁶ LEPRON/FEQ/ITEC/UFPA – Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais da Faculdade de Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará.

- Aferiram-se as provetas com água destilada (volume conhecido);
- Colocaram-se as sementes cuidadosamente dentro das provetas com água e anotaram-se os volumes deslocados;
- Calcularam-se as densidades com o uso da Equação 4.1, em que:
 ρ = Massa específica, em gramas por centímetros cúbicos (g/cm^3);
 m = Massa de sementes, em gramas (g);
 V = Volume de água deslocado.

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ g/cm}^3 \quad (4.1)$$

b) Por picnometria de comparação

- Tomaram-se cinco balões volumétricos de fundo chato de capacidades diferentes: b_1 , b_2 , b_3 , b_4 e b_5 ;
- Pesaram-se todos os balões em balança analítica marca Shimadzu, modelo AUY220 e anotaram suas massas: mb_1 , mb_2 , mb_3 , mb_4 e mb_5 ;
- Colocou-se uma quantidade de sementes de massa conhecida dentro dos balões (aproximadamente 1/3 de suas capacidades): ms_1 , ms_2 , ms_3 , ms_4 e ms_5 ;
- Completaram-se os volumes dos balões com água destilada até as suas marcas de aferição;
- Pesaram-se os cinco conjuntos ($mb + ms + ma$);
- Mediram-se os valores da temperatura da água com a qual se completou o volume;
- Os valores de densidade da água a essas temperaturas foram retirados de ábacos publicados em literatura específica (PERRY e CHILTON, 1987);
- Calcularam-se os volumes de água adicionada pela expressão abaixo definida pela Equação 4.2:

$$\rho_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{V_{\text{água}}} \rightarrow V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (4.2)$$

- A massa de água foi determinada por diferença:

$$m_{\text{água}} = m_{\text{conjunto}} - m_{\text{sementes}} \text{ (g)}$$

- Os volumes das sementes foram obtidos por diferença:

$$V_{\text{conjunto}} = V_{\text{água}} + V_{\text{sementes}}$$

$$V_{\text{sementes}} = V_{\text{conjunto}} - V_{\text{água}}$$

A densidade das sementes (ρ_{sementes}) é dada pela razão entre a sua massa e o seu volume, conforme a expressão definida pela Equação 4.3, a seguir:

$$\rho_{\text{sementes}} = \frac{m_{\text{sementes}}}{V_{\text{sementes}}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (4.3)$$



Figura 4.8 – Aparato usado para determinar a densidade das sementes de puxuri pelo método do deslocamento de líquidos (Foto Eduardo Mafra)



Figura 4.9 – Aparato usado para determinar a massa específica absoluta das sementes de puxuri por pycnometria de comparação (Foto: Eduardo Mafra)

4.1.3.2.2 Massa específica pelo método hidrostático (MH)

Para este cálculo determinaram-se os volumes individuais das sementes pelo método hidrostático (Princípio de Arquimedes) usando a água como o líquido do sistema. As sementes inteiras e saturadas em água, previamente pesadas em balança analítica

(marca GEHAKA, modelo AG 200, com precisão de 0,0001g), eram espetadas em um estilete (agulha) preso a um barbante e, então, submergidas em um béquer contendo água destilada, colocado sobre uma balança (Figuras 4.10 e 4.11), tomando-se o cuidado para que as mesmas não tocassem as paredes do béquer. Considerou-se neste ensaio a densidade da água igual a $1,0\text{g/cm}^3$ a 27°C . As massas registradas pela balança são equivalentes aos volumes de cada uma das sementes.

A massa específica de cada semente foi calculada pela razão entre a sua massa, obtida em balança analítica e o seu volume, determinado pelo Método Hidrostático, conforme a seguinte expressão:

$$\rho_{MH} = \frac{m_{semente}}{V_{semente}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (4.4)$$

Em que:

ρ_{MH} = massa específica de cada uma das sementes pelo método hidrostático, em gramas por centímetros cúbicos (g/cm^3);

m = massa de cada uma das sementes, em gramas (g);

V = volume de cada semente, em centímetros cúbicos (cm^3).

Os valores de massa e de volume dos recipientes da água e das sementes obtidos neste ensaio encontram-se tabulados no Apêndice B.



Figura 4.10 – Aparato usado para determinar o volume das sementes pelo Método Hidrostático usando água destilada como líquido mostrando a semente antes da submersão (Foto: Eduardo Mafra)

Figura 4.11 – Aparato usado para determinar o volume das sementes pelo Método Hidrostático mostrando a semente submersa (Foto: Eduardo Mafra)

4.1.3.3 Porosidade

A porosidade ε das sementes de puxuri foi estimada com base na relação entre massa específica aparente (ρ_{ap}) e massa específica absoluta (ρ_{abs}) (Equação 4.5), que expressa a razão do volume dos poros das sementes pelo seu volume total.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}} \quad (4.5)$$

4.1.3.4 Esfericidade

A esfericidade foi determinada pelo método de Mohsenin (1986), considerando-se a semente de puxuri um elipsoide triaxial (Figura 4.12). Este método assume que o volume da semente é equivalente ao volume de um elipsoide triaxial e que o diâmetro da esfera circunscrita é igual ao maior eixo do elipsoide. O grau de esfericidade é calculado pela média geométrica dos três eixos perpendiculares entre si, do sólido, pelo maior eixo do mesmo segundo a Equação 4.6.

$$\phi = \frac{\sqrt[3]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3}}{d_1} \quad (4.6)$$

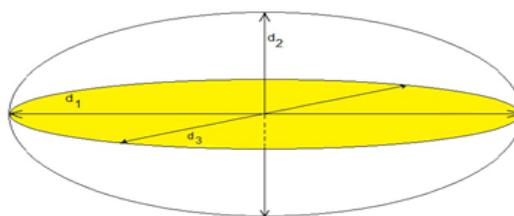


Figura 4.12 – Desenho de um elipsoide triaxial e seus eixos principais
(Desenho: Eduardo Mafra)

4.1.3.5 Ângulo de repouso

O ângulo de repouso das partículas foi estimado pelo método do tambor rotativo (Figura 4.13) e classificado quanto ao grau de escoabilidade de acordo com a Tabela 4.1, conforme recomendado por Jong, Hoffmann e Finkers (1999). Foram executadas 10 medidas experimentais para a estimativa do valor médio.

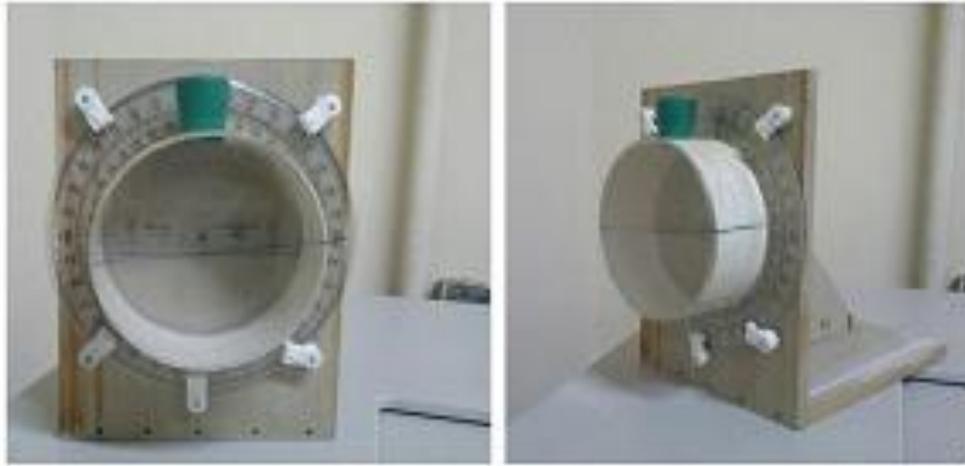


Figura 4.13 – Aparato usado para determinar o ângulo de repouso das sementes de puxuri (Foto: Eduardo Mafra)

Tabela 4.1 – Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de Repouso (°)	Escoabilidade
> 60	Coesivo/Sem fluidez
60 – 45	Fluidez regular
45 – 30	Boa fluidez
30 – 10	Excelente fluidez
< 10	Aerado

(Fonte: JONG *et al.*, 1999)

4.1.4 Composição Centesimal

As análises descritas a seguir foram conduzidas com a finalidade de caracterizar as sementes quanto à sua composição centesimal por meio de métodos padronizados. Material utilizado nestas análises era semente em pó, moídas em moinho manual (Figura 4.8) e peneirada em peneira granulométrica de aço, marca Tyler, de abertura de 0,250 mm (Mesh 60). Depois de moídas, as sementes em pó eram acondicionadas em sacos de polietileno.

4.1.4.1 Teor de Umidade

Para a determinação do teor de umidade da semente de puxuri utilizou-se o método padrão descrito na norma analítica 4.5.1, do Instituto Adolfo Lutz (1985).

4.1.4.2 Teor de Proteínas

O teor de proteína da semente de puxuri foi determinado em triplicata usando-se a Norma Analítica 4.6, do Instituto Adolfo Lutz (1985).

4.1.4.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas da semente de puxuri foi determinado em triplicata usando-se a Norma Analítica 4.6., do Instituto Adolfo Lutz (1985).

4.1.4.4 Teor de Lipídios

O teor de lipídios da semente de puxuri foi determinado em triplicata usando-se a Norma Analítica 4.6, do Instituto Adolfo Lutz (1985).

4.2 ENSAIOS DE SECAGEM

4.2.1 Cinética de secagem das folhas de puxuri

Este ensaio foi conduzido no Laboratório de Beneficiamento de Plantas Aromáticas da FEQ/UFGA. Usaram-se folhas frescas e estufa com circulação de ar forçada, marca Fabbe, com temperatura regulada em 60°C. As folhas foram colocadas em bandejas de alumínio de formato retangular (Figura 4.14), devidamente identificadas; com suas dimensões (largura x comprimento) e massas (m_{B1} , m_{B2} e m_{B3}) medidas com o auxílio de régua graduada em centímetros e balança eletrônica, respectivamente, e colocadas dentro da estufa dispostas como mostrado na Figura 4.15. As dimensões das bandejas são necessárias para o cálculo da área de evaporação da umidade e as suas massas para o cálculo da massa de sólido seco. Durante o período do ensaio, as bandejas tinham suas posições alternadas dentro da estufa para que a secagem se processasse de maneira mais homogênea possível. Os dados das bandejas estão apresentados na Tabela 4.2.



Figura 4.14 – Amostras de folhas para o ensaio de cinética de secagem (Foto: Eduardo Mafra)

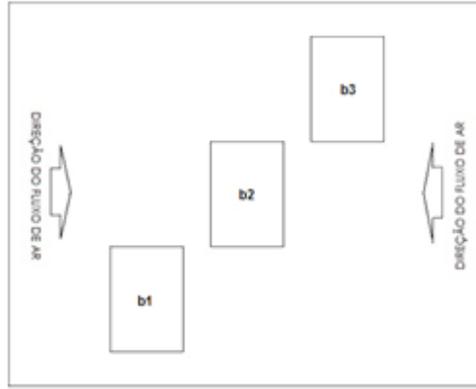


Figura 4.15 – Desenho esquemático da disposição das bandejas no secador para o ensaio de cinética de secagem (Desenho: Eduardo Mafra)

Fez-se o acompanhamento da perda de umidade por meio de pesagens sucessivas de cada uma das três amostras, a intervalos regulares de tempo, até massa constante, segundo a seguinte tomada de tempo: de 10 em 10 minutos, durante a primeira hora de ensaio; de 20 em 20 minutos na segunda hora; de 30 em 30 minutos na terceira hora e, finalmente, de 40 em 40 minutos até o final da secagem.

Tabela 4.2 – Massa e dimensões das bandejas utilizadas na secagem de folhas de puxuri

Identificação	Massa (g)	Dimensões (cm)	Área (cm ²)
Bandeja 1 (b ₁)	255,69	21,00 x 31,50	661,5
Bandeja 2 (b ₂)	266,93	21,00 x 31,50	661,5
Bandeja 3 (b ₃)	260,04	21,00 x 31,50	661,5

4.2.1.1 Curvas de secagem

As curvas de secagem foram construídas com os dados recolhidos da perda de massa das folhas ao longo do tempo. Os teores de umidade percentuais, em base seca, são calculados de acordo com a Equação 4.7 na qual X é o teor de umidade em porcentagem na base seca, $m_{(t)}$ é a massa de folhas em função do tempo, em gramas e m_{ss} é a massa de sólido seco, em gramas.

$$X = \left(\frac{m_{(t)} - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \cdot 100 \quad (4.7)$$

Para obter-se a massa de sólido seco, pesa-se o material contido nas bandejas de teste, após permanência em estufa com circulação de ar mecânica, a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24h (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). As curvas de secagem construídas desta maneira servem como parâmetro de referência para prever o comportamento do material ao longo do tempo durante uma corrida de secagem. É possível, portanto, prever um teor de umidade final para o material sob essas condições de secagem.

4.2.1.2 Modelos matemáticos de cinética de secagem

A relação funcional entre os teores de umidade e o tempo, pode ser obtida por meio de ajuste dos pontos experimentais a modelos cinéticos de secagem existentes na literatura, utilizando-se uma estimativa não linear pelo método dos mínimos quadrados, com o auxílio do software *STATISTICA 7.0®*. Na Tabela 3.6 são apresentados alguns dos modelos matemáticos mais frequentemente utilizados para descrever a cinética de secagem de sólidos.

Para a obtenção da correlação representativa das curvas de secagem, ajustaram-se os dados experimentais a um dos modelos $X_r = f(t)$ constantes naquela tabela e a escolha do mais adequado, com base nas estatísticas apropriadas: coeficiente de determinação (R^2), análise do gráfico em duas dimensões ou no plano (gráfico 2D) e análise de resíduos (amplitude e distribuição).

4.2.1.3 Curvas de fluxo de secagem

A derivada do modelo que melhor ajustam os dados de cinética de secagem permite obter curvas do fluxo de secagem, em função do tempo de secagem e do teor de umidade do material que está sendo secado. É possível também, por meio da análise do comportamento dessas curvas, estimar os teores de umidades superficiais, críticas, internas e de equilíbrio (STRUMILLO e KUDRA, 1986; FARIA, 1998).

4.2.2 Secagem das sementes de puxuri

Fez-se a secagem das sementes de puxuri a 50, 70 e 90°C, em secador de bandejas, com o objetivo de se verificar a influência da secagem sobre o rendimento de óleo essencial e de safrol, seu componente majoritário.

Neste ensaio, usou-se: uma carga de aproximadamente 260g de sementes inteiras (Figura 4.16) para cada valor de temperatura; estufa com circulação de ar forçada, marca Fabbe, equipada com controle manual de temperatura e balança eletrônica, modelo BG 4000, marca GEHAKA com precisão de 0,01g.

Depois de secadas em estufa, as sementes foram moídas em moinho manual para grãos, marca Guzzo (Figura 4.17) e passadas em peneira de malha equivalente àquela que proporcionou a granulometria usada na otimização do processo de extração do óleo das sementes, após o que as sementes já na granulometria preestabelecida, foram submetidas ao processo de extração por arraste com vapor e água.



Figura 4.16 – Sementes inteiras de puxuri para serem secadas em secador de bandejas (Foto: Eduardo Mafra)



Figura 4.17 – Moinho utilizado para triturar as sementes (Foto: Eduardo Mafra)

Usou-se este tipo de moinho para evitar a formação de finos em excesso e, conseqüentemente, reduzir a perda de material. Os dados do processo de secagem das sementes de inteiras de puxuri, em cada um dos valores de temperatura considerados, estão apresentados no Apêndice A.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção de um modelo matemático quadrático capaz de prever o rendimento em óleo essencial de sementes de puxuri (RD), em função das variáveis operacionais de entrada teor de umidade (X_1), tempo de extração (X_2) e granulometria das sementes (X_3), foi aplicado o planejamento de Box-Behnken (1960). Os respectivos níveis das variáveis de entrada, tanto as originais quanto as codificadas, estão apresentados na Tabela 4.3 e a matriz de experimento de Box-Behnken, totalizando 15 corridas experimentais é dada na Tabela 4.4. A análise estatística do experimento foi realizada com auxílio do software *STATISTICA 7.0*®, para o intervalo de confiança de 90% ($\alpha = 0,10$). Dessa forma pode-se obter um modelo estatístico que prediz a região ótima do processo, na faixa dos níveis estipulados das variáveis de entrada por meio da metodologia de superfície de resposta.

Tabela 4.3 – Variáveis de entrada e seus valores codificados

Variáveis de Entrada	Unidades	Códigos	Níveis		
			- 1	0	+ 1
Teor de umidade inicial (U)	(%) bu*	X_1	16	24	32
Tempo de extração (t)	min.	X_2	60	150	240
Granulometria (G)	mm	X_3	0,27	1,21	3,29

bu* = Base Úmida

Tabela 4.4 – Matriz de experimento de Box-Behnken com variáveis codificadas

Corridas (Execução)	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	U	t	G
01 (05)	- 1	- 1	0	16	60	1,21
02 (06)	+1	- 1	0	32	60	1,21
03 (09)	- 1	+1	0	16	240	1,21
04 (10)	+1	+1	0	32	240	1,21
05 (01)	- 1	0	- 1	16	150	0,27
06 (02)	+1	0	- 1	32	150	0,27
07 (03)	- 1	0	+1	16	150	3,29
08 (04)	+1	0	+1	32	150	3,29
09 (13)	0	- 1	- 1	24	60	0,27
10 (14)	0	+1	- 1	24	240	0,27
11 (15)	0	- 1	+1	24	60	3,29
12 (07)	0	+1	+1	24	240	3,29
13 (08)	0	0	0	24	150	1,21
14 (11)	0	0	0	24	150	1,21
15 (12)	0	0	0	24	150	1,21

U = Teor de Umidade (%), t = Tempo (h), G = Granulometria (mm)

As sementes de puxuri foram moídas com o uso de moinho de martelo, marca MAQTRON (220 v/5A), modelo B611 (Figura 4.18). A separação do material por diâmetros médios de partículas foi feita por meio de análise granulométrica usando-se uma série de peneiras Tyler, sobre agitador de peneiras marca PRODUTEST de ½ HP, 60 ciclos, durante de 15 minutos (Figura 4.19).



Figura 4.18 – Moinho de martelo utilizado para reduzir as dimensões do material de estudo (sementes, folhas e ramos finos) (Foto: Eduardo Mafra)



Figura 4.19 – Série de peneiras redondas Tyler, de aço e agitador mecânico de peneiras marca PRODUTEST de ½ HP 60 ciclos (Foto: Eduardo Mafra)

4.4 EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR

A extração do óleo essencial das sementes de puxuri, considerando os parâmetros definidos no desenho experimental (teor de umidade, granulometria e tempo de extração) foi feita pelo processo de arraste com vapor usando-se o extrator mostrado nas Figuras 4.20 e 4.21, desenvolvido por Faria Júnior e Faria (2008).



Figura 4.20 – Aparato usado para extração de óleo essencial por arraste com vapor desenvolvido por Faria Júnior e Faria (2008) (Foto: Eduardo Mafra)

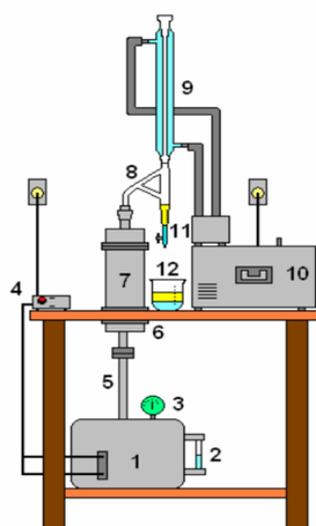


Figura 4.21 – Desenho esquemático do sistema de extração por arraste com vapor (Fonte: Faria Junior e Faria, 2008)

LEGENDA

1. Gerador de vapor
2. Nível
3. Manômetro
4. Variac
5. Condutor de vapor
6. Câmara plenum
7. Corpo do extrator
8. Clewenger
9. Condensador
10. Banho criostático
11. Indicador de óleo
12. Coletor

Nas etapas do modo operacional do processo de extração, descrito a seguir, os números entre parênteses referem-se às peças ou aos acessórios do extrator. Na Tabela 4.5 estão apresentados os componentes do sistema utilizado, o material de que são fabricados, bem como suas capacidades e funções.

4.4.1 Descrição da extração de óleo de puxuri por arraste com vapor

O material para a extração, 300g de sementes previamente pesados em balança eletrônica, modelo BG 4000, marca GEHAKA com precisão de 0,01g e divididos em três granulometrias diferentes, conforme a Tabela 4.3 (fina – 0,27mm, média – 1,21mm e grossa – 3,29mm) obtidas por análise de peneiras, conforme o planejamento do expe-

rimento era colocado no extrator (7) o qual tinha a sua parte superior (8) removida e em seguida recolocada, fechando-se, então, o aparelho. O gerador de vapor (1) era preenchido com água destilada até a metade da sua capacidade volumétrica, indicada em (2). Acionava-se o variac (4) inicialmente com sua potência máxima, para abreviar o início da evaporação da água e por consequência o início da extração. O vapor saturado subia por (5), era admitido na câmara (7) através do distribuidor (6) e atingia o leito de sólidos particulados. Paralelamente, acionava-se o banho criostático (10), modelo F3-C, marca HAAKE, com set point em 15°C.

Quando se estabelecia o regime de evaporação plena, indicado pela presença de vapor contendo óleo e água em (8) e condensação simultânea em (9), iniciava-se, efetivamente, a destilação do óleo essencial do material de estudo. Durante as corridas, feitas em bateladas nos tempos pré-definidos no planejamento, fazia-se o controle de nível do gerador de vapor (2), da pressão de operação (3) e da temperatura da água de refrigeração (10), que eram mantidos em 8,5cm (correspondente a 6 litros de água), 101,325kPa (absoluta) e 15°C, respectivamente.

O óleo essencial condensado, por ser mais denso que a água (mostrado em detalhe na Figura 4.22), precipitava no indicador de volume (11). A água condensada (hidrolato) era recolhido continuamente num recipiente (12), evitando-se o seu retorno por (8) ao gerador de vapor (1) o que ocasionaria queda de eficiência na extração. Decorrido o tempo necessário, desligava-se o gerador de vapor e o banho criostático. Recolhia-se o óleo extraído, em (11) e também em (12) juntamente com a água condensada. O óleo recolhido era colocado em tubos de ensaio com sulfato de sódio anidro e centrifugado para a retirada da água residual. Após a retirada dessa água, o óleo era acondicionado em ampolas âmbar cuidadosamente lacradas e deixadas em ambiente refrigerado ($\pm 6^\circ\text{C}$) para posterior análise química. As etapas do processo estão sintetizadas na Figura 4.23.

O cálculo de rendimento do óleo essencial bruto (massa/massa), em base úmida, foi feito com o uso da Equação 4.8, na qual RD representa o rendimento em óleo essencial bruto, em porcentagem (%); M_0 refere-se à massa de óleo bruto obtido experimentalmente, em gramas (g), determinada com base na sua massa específica real e M corresponde à massa inicial da amostra sólida, em gramas (g).

$$RD = \frac{M_0}{M} \times 100(\%) \quad (4.8)$$

Tabela 4.5 – Especificações do sistema de extração de óleos essenciais por arraste com vapor

Componente	Material	Capacidade	Função
Gerador de vapor	Alumínio	Volume útil: 12 litros. Produção de vapor: 0,5kg/h	Produção de vapor saturado por aquecimento de água com o uso de resistências elétricas.
Variac	Metal e plásticos	Potência: 0 – 2000Watts	Controle da potência das resistências elétricas.
Câmara <i>plenum</i>	Aço inoxidável AISI 316	Volume útil: 1 litro	Homogeneização do vapor de calefação.
Placa crivada	Aço inoxidável	Espessura: 2 milímetros Diâmetro dos crivos: 1 milímetro	Suportar o leito e evitar caminhos preferenciais do vapor.
Corpo do extrator	Aço inoxidável AISI 316	Volume útil do leito: 4 litros	Conduzir a passagem do vapor através do material.
Aparelho Clevenger modificado	Vidro borossilicato	Escala para até 7 mililitros	Coleta e quantificação do volume de óleo e água condensados.
Condensador tipo Liebig	Vidro borossilicato	1 metro	Condensar vapores de óleo e água.
Banho criostático de circulação	Aço inoxidável	6 litros	Fornecer água de refrigeração ao condensador.



Figura 4.22 – Detalhe do óleo (círculo vermelho) durante a extração antes de precipitar (Foto: Eduardo Mafra)

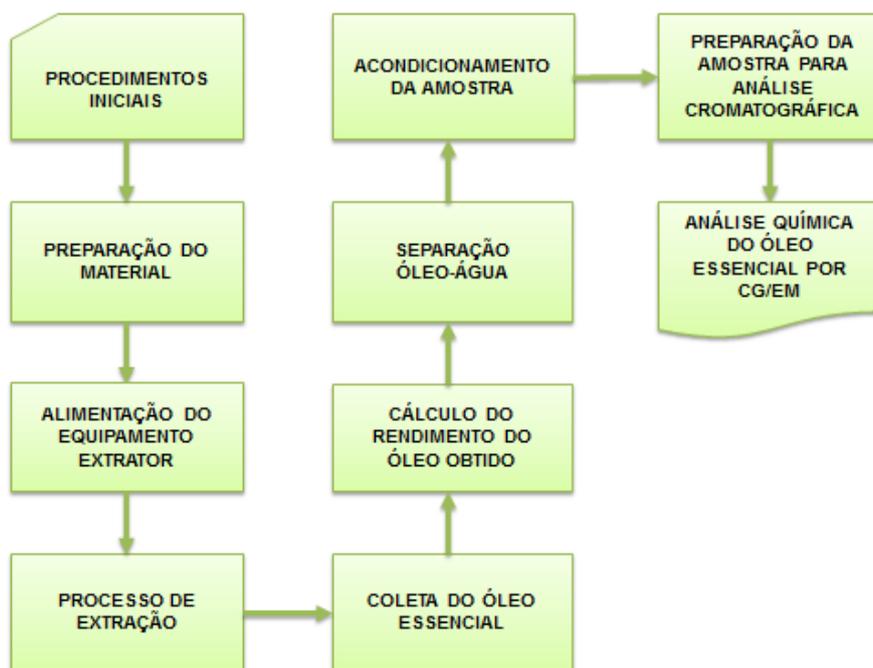


Figura 4.23 – Fluxograma do processo de extração de óleo essencial de puxuri por arraste com vapor

4.4.2 Análise química do óleo essencial de puxuri

A análise da composição química do óleo essencial foi realizada no Laboratório de Instrumentação Científica (LABIC) da FEQ/UFPA, por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) utilizando-se os equipamentos e nas condições descritas a seguir:

4.4.2.1 Equipamentos e condições

4.4.2.1.1 Análise quantitativa

Em cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama (CG-DIC) Thermo (Focus), equipado com coluna capilar de sílica fundida (30m x 0,25mm d.i.) com fase estacionária DB5-ms (0,25µm de espessura do filme) (Figura 4.24A); gás de arraste nitrogênio, ajustado para fornecer velocidade linear de 32cm/s, (medidos a 150°C); temperaturas do injetor e detector 250°C; tipo de injeção: sem divisão de fluxo; 1,0 µL de uma solução (2,0µL de óleo: 1mL n-hexano); temperatura do forno programada para 60-240 °C (3°C/min).

4.4.2.1.2 Análise qualitativa

Em cromatógrafo de fase gasosa (Focus) acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) Thermo, modelo DSQII (Figura 4.24B) equipado com coluna capilar de sílica fundida (30m x 0,25mm d.i.) com fase estacionária DB5-ms (0,25mm de espessura do filme); gás de arraste hélio, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 32cm/s, (medidos a 100°C); temperatura do injetor 240°C; temperatura da fonte de íons e outras partes 200°C; tipo de injeção: sem divisão de fluxo, 0,1µL de uma solução (2,0µL de óleo: 1mL n-hexano); temperatura programada para 60-240°C (3°C/min). O filtro do quadrupolo varreu a faixa de 39 a 500 daltons a cada segundo. A ionização foi obtida pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70eV.

4.4.2.2 Identificação dos constituintes químicos

Cada constituinte químico foi identificado por meio da comparação de seu espectro de massas (massa molecular e o padrão de fragmentação) com espectros existentes na literatura (ADAMS, 2007), com espectros avaliados pelo banco de dados (Willey, NIST) do equipamento e, também pela comparação do índice de retenção com aqueles da literatura.

Os índices de retenção foram determinados por meio de uma equação que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos, utilizou-se uma curva de calibração de uma série de n-alcenos (C₈-C₂₄) injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras.

4.5 EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS E DE RAMOS FINOS DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR

Para efeitos comparativos de rendimento de óleo e de componente majoritário, com os valores obtidos do óleo essencial extraído das sementes, fez-se a extração por arraste com vapor do óleo essencial das folhas e dos ramos finos de puxuri.



Figura 4.24 – Cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama para quantificar o óleo essencial (A); Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massa para qualificar o óleo essencial (B) (Foto: Eduardo Mafra).

4.5.1 Condições da extração

O material utilizado neste ensaio (folhas e ramos finos) também foi particulado no moinho de martelo mostrado na Figura 4.18. Em cada carga de extração foram utilizados 300g de material. Os ensaios foram feitos com 5 repetições, tanto para folhas quanto para ramos finos. O processo de extração foi feito por arraste com vapor, usando o mesmo equipamento usado para a extração do óleo essencial de sementes.

4.5.2 Teores de umidade das folhas e dos ramos finos

O teor de umidade do material foi determinado pelo método da secagem em estufa, com 5 repetições, em estufa de circulação de ar forçada, com temperatura regulada em 105°C, por 24 horas.

4.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE PUXURI

O óleo essencial de sementes de puxuri, secadas a 50, 70 e 90°C foi obtido com o uso de um conjunto extrator por arraste com vapor e água, marca Linax, de 18,6m² de área, um volume útil de 5,6L e capacidade de geração de vapor de até 18kg/h (Figura

4.25). Usou-se este extrator em virtude de o equipamento utilizado inicialmente no processo de extração (Figura 4.20) estar em manutenção.

Este conjunto consiste de um condensador de aço inoxidável de alta condutividade térmica, tipo monotubular, projetado para eliminar fluxos laminares. Acoplado ao condensador há um aparato de Clevenger para separação do condensado. A câmara de vapor é isolada termicamente para minimizar as trocas de calor com o ambiente e aumentar a eficiência do arraste. Possui um sistema de segurança que condiciona o funcionamento do sistema de aquecimento (resistências elétricas) e vaporização da água, a um nível adequado, repondo automaticamente os escapes de vapor operacional ou acidental. O óleo foi extraído conforme o esquema da Figura 4.26.



Figura 4.25 – Extrator de óleos essenciais por arraste com vapor e água marca Linax (Fonte: MORAES, 2012)

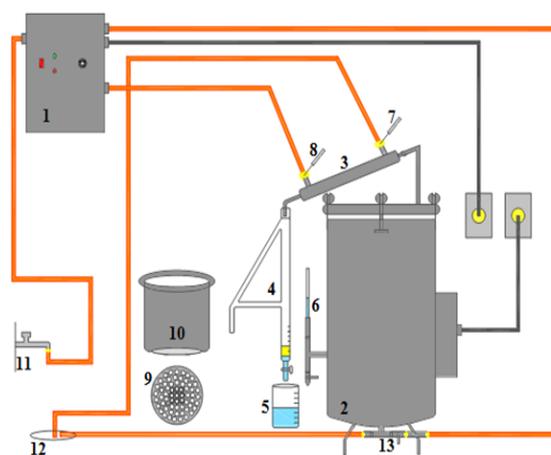


Figura 4.26 – Desenho esquemático do procedimento experimental da extração do óleo essencial por arraste com vapor e água (Fonte: MORAES, 2012)

Inicialmente abre-se a torneira (11) e liga-se o painel de controle (1) para encher com água a câmara de vapor (2) até o nível definido por uma boia localizada em seu interior. A água circula pelo condensador e onde a sua temperatura é medida com os termômetros (7 e 8). O material é depositado no leito móvel (dorna) de 2,6L de capacidade (10), com fundo crivado removível (9) para facilitar a descarga. O leito é assentado sobre uma junta na parte superior da câmara (2), sendo ajustada com abraçadeiras vedando a saída do vapor para o exterior, ao mesmo tempo em que o direciona para o condensador (3). O condensado é recolhido no Clevenger (4), onde o óleo essencial se sepa-

ra do hidrolato por diferença de densidade. O hidrolato é coletado no recipiente coletor (5). O óleo recolhido é centrifugado e lhe é adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remoção da água residual, centrifugado outra vez, acondicionado em ampolas âmbar e armazenado em ambiente refrigerado a 6°C para posterior análise química. O volume do óleo essencial extraído foi quantificado com base na leitura feita no Clevenger.

4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI

4.7.1 Determinação da massa específica

Determinou-se a massa específica do óleo essencial de puxuri obtido de sementes, folhas e ramos finos, utilizando-se 4 balões de fundo chato, cada um com volume nominal igual a 10cm^3 . Os balões foram enumerados de 1 a 4 (b_1 , b_2 , b_3 e b_4) e pesados em balança analítica de precisão de $0,00001\text{g}$ e determinadas suas massas m_1 , m_2 , m_3 e m_4 . Os balões eram preenchidos com óleo essencial de puxuri até a sua marca de referência (Figura 4.27). Determinaram-se as massas dos balões contendo óleo com o uso de balança analítica ($mb_1 + mo_1$, $mb_2 + mo_2$, $mb_3 + mo_3$, $mb_4 + mo_4$). A massa de óleo contida nos balões era obtida por diferença: $mo = (mb + mo) - mb$. Para o cálculo da massa específica usou-se a Equação 4.9.

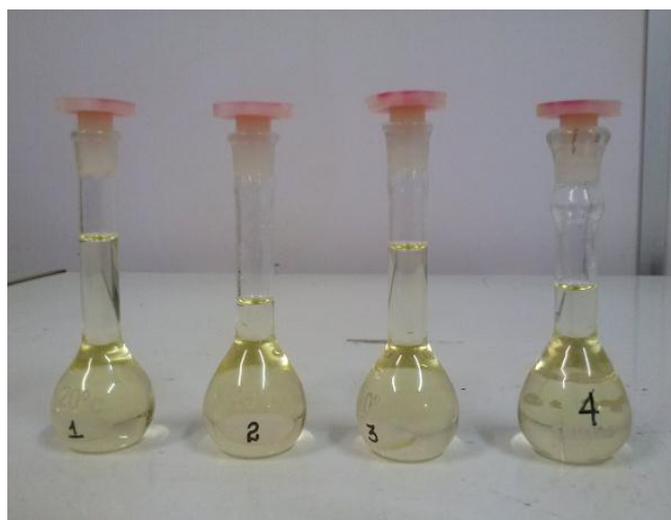


Figura 4.27 – Amostras utilizadas para a determinação da massa específica do óleo essencial de puxuri (Foto: Eduardo Mafra)

$$\rho = \frac{m_{\text{óleo}}}{V_{\text{óleo}}} \text{ g/cm}^3 \quad (4.9)$$

Na qual:

$m_{\text{óleo}}$ = massa do óleo essencial, em gramas (g)

$V_{\text{óleo}}$ = volume de óleo, em centímetros cúbicos (cm³)

ρ = massa específica do óleo essencial, em gramas por centímetros cúbicos (g/cm³)

4.7.2 Determinação da viscosidade

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Reologia (LabReo) da FEQ/UFPA, com um viscosímetro de Cannon-Fenske, marca SCHOTT, modelo VS 350, com o capilar nº 100 de k igual a 0,015mm²/s² (Figura 4.28) e uma estação de medição de viscosidade com duas unidades (Figura 4.29), constituída por um banho termostático e um controlador de temperatura de imersão. Utilizaram-se as temperaturas de 30, 35, 40 e 45°C, com 5 (cinco) repetições para cada valor de temperatura.



Figura 4.28 – Viscosímetro de Cannon-Fenske de capilar nº100 (Foto: Eduardo Mafra).



Figura 4.29 – Estação de medição de viscosidade com duas unidades de viscosímetros e controlador de temperatura de imersão (Foto: Eduardo Mafra)

A viscosidade foi calculada pela Equação 4.10, na qual ν é a viscosidade cinemática, em centistokes (cSt), k é a constante para o capilar n°100, em milímetros quadrados por segundo ao quadrado (mm^2/s^2), t é o tempo consumido para que o óleo passe pelo bulbo de medição, em segundos (s) e ϑ é um fator de correção para energia cinética, em segundos, tabelado no manual do fabricante em função do tipo de capilar e da faixa de tempo de escoamento do fluxo entre os bulbos de medição.

$$\nu = k(t - \vartheta) \quad (4.10)$$

Para os cálculos da viscosidade considerou-se o valor tabelado do fator de correção ϑ mais próximo da média.

4.7.3 Determinação da cor

A cor do óleo essencial de puxuri foi determinada com o uso de um colorímetro digital triestímulo, marca Minolta, modelo CR 310 – Sistema CIE L*a*b* (Figura 4.30). O sistema de cor CIE L*a*b* de Hunter (1987) é um sistema de coordenadas retangulares que define a cor em termos de luminosidade (L), vermelho versus verde (a) e amarelo versus azul (b). Tem por objetivo aproximar o grau de diferença nos valores medidos, dos graus de diferenças de cor percebidos.



Figura 4.30 – Instrumento usado na análise colorimétrica do óleo essencial de puxuri (Foto: Eduardo Mafra)

4.8 EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DA SEMENTE DE PUXURI EM PÓ COM BASE EM SUAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO

Os ensaios de equilíbrio higroscópico das sementes de puxuri em pó, visando à confecção de suas isotermas de dessorção, foram feitos por aproximação gravimétrica estática, expondo-se as amostras a ambientes com umidades relativas controladas, com o uso de soluções aquosas saturadas, em temperaturas conhecidas (GAL, 1975). Para tanto se usaram recipientes de vidro com capacidade de 500mL, contendo 80mL de soluções saturadas que produzem umidades relativas variando de 6 a 86%, conforme indicado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Umidades relativas produzidas com o uso de soluções saturadas

Substância	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Referência
NaOH	15	9,57	Greenspan (1977)
	25	8,24	Greenspan (1977)
	35	6,92	Greenspan (1977)
LiCl	15	11,30	Greenspan (1977)
	25	11,30	Greenspan (1977)
	35	11,25	Greenspan (1977)
CH ₃ COOK	15	24,00	Rockland (1960)
	25	23,00	Rockland (1960)
	35	23,00	Rockland (1960)
MgCl ₂ .6H ₂ O	15	33,30	Greenspan (1977)
	25	32,78	Greenspan (1977)
	35	32,05	Greenspan (1977)
K ₂ CO ₃	15	43,15	Greenspan (1977)
	25	43,16	Young (1967)
	35	41,50	Rockland (1960)
NaNO ₂	15	66,50	Young (1967)
	25	64,40	Young (1967)
	35	61,50	Carr e Harris (1949)
NaCl	15	75,61	Greenspan (1977)
	25	75,29	Greenspan (1977)
	35	74,87	Greenspan (1977)
KCl	15	85,92	Greenspan (1977)
	25	84,34	Greenspan (1977)
	35	82,95	Greenspan (1977)

Recipientes de polietileno de 50mL de capacidade contendo as amostras de trabalho ($1,0 \pm 0,05$ g de sementes de puxuri, moídas e passadas em peneiras de aço com abertura de 0,25mm), presos adequadamente em suportes plásticos de modo a ficarem

suspensos, foram introduzidos nos frascos de vidro de 500mL contendo soluções salinas saturadas. O recipiente de polietileno, o suporte plástico e o frasco de vidro, estão apresentados na Figura 4.31. O arranjo experimental formado por esses componentes, utilizado para determinar a umidade de equilíbrio de sementes em pó de puxuri está mostrado nas Figuras 4.32 e 4.33.



Figura 4.31 – Recipiente de polietileno (1); suporte de plástico (2) e frasco de vidro contendo solução salina saturada (3) (Foto: Eduardo Mafra)

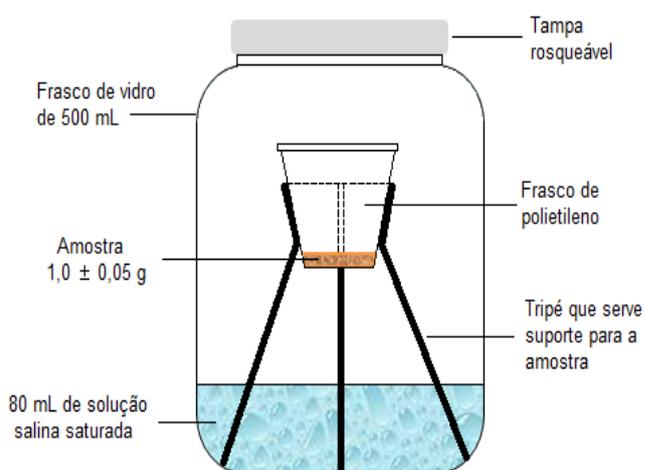


Figura 4.32 – Desenho esquemático do aparato usado para obtenção de ambientes com diferentes umidades de equilíbrio (Desenho: Eduardo Mafra)

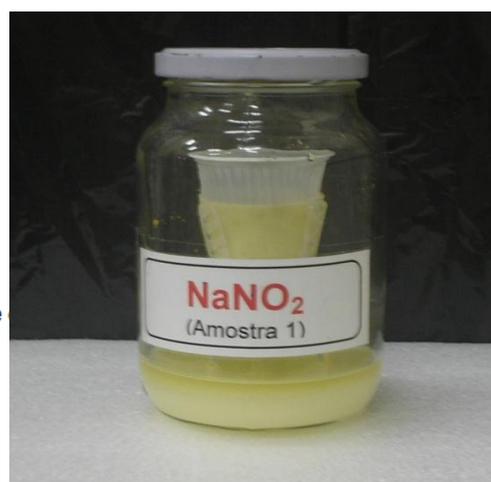


Figura 4.33 – Frasco de vidro com solução saturada contendo o recipiente de polietileno com a amostra de semente de puxuri em pó (Foto: Eduardo Mafra)

Para cada condição de umidade de equilíbrio foram feitas 3 repetições totalizando 24 amostras, considerando-se as 8 condições diferentes de umidade. Os frascos contendo as soluções aquosas saturadas eram acondicionados em estufa incubadora DBO⁷, marca Quimis, modelo 315.D16, com faixa de trabalho (0 a 50°C), primeiramente na temperatura de $15 \pm 0,3^\circ\text{C}$; em seguida na temperatura de $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$ e, finalmente, na temperatura de $35 \pm 0,3^\circ\text{C}$ (Figura 4.34), onde era possível controlar tanto a temperatura quanto a umidade relativa do ambiente.

Inicialmente pesaram-se todas as amostras, uma a uma (massa inicial massa úmida) e o acompanhamento do processo de dessorção era feito por meio de pesagens sucessivas da massa das amostras, em balança analítica, a intervalos regulares de tempo (24 horas), até massa constante. Considerava-se que a amostra tinha atingido massa constante quando a diferença entre as duas últimas pesagens era desprezível. Nessas condições, admitia-se que a mesma tinha alcançado o equilíbrio higroscópico com o meio. Durante o acompanhamento do ensaio eram feitas inspeções visuais das amostras para verificar se havia surgido e se desenvolvido algum tipo de fungo no material do experimento.



Figura 4.34 – Amostras colocadas em câmara de climatização estufa BOD
(Foto: Eduardo Mafra)

⁷ Demanda Bioquímica de Oxigênio

Alcançado o equilíbrio higroscópico, as amostras eram colocadas em estufa e pesadas a intervalos regulares de tempo, até massa constante, para a determinação da massa de sólido seco necessária para o cálculo da umidade de equilíbrio. Para isso, usou-se uma estufa marca Memmert, amplitude de +30 a 200°C com temperatura regulada em 80°C (Figura 4.35) e uma balança analítica marca CELTAC, modelo FA2104N (Figura 4.36).



Figura 4.35 – Amostras colocadas em estufa de secagem e esterilização para a obtenção da massa de sólido seco (Foto: Eduardo Mafra)



Figura 4.36 – Balança analítica para o acompanhamento da perda de umidade das amostras e obtenção da massa de sólido seco (Foto: Eduardo Mafra)

4.8.1 Ajuste dos pontos experimentais ao modelo matemático de GAB

Os dados experimentais das isotermas de dessecção de sementes de puxuri em pó a 15, 25 e 35°C foram ajustadas ao modelo de GAB (Equação 3.23) e suas constantes características determinadas pela técnica de regressão não-linear, usando-se o software *STATISTICA*® 7.0, pelo método Quasi-Newton. Para avaliar a excelência do ajuste do modelo foram usados os valores do coeficiente de regressão, o coeficiente de determinação (R^2), o desvio médio relativo (DMR), dado pela Equação (4.11), o erro padrão da estimativa (SE), dado pela Equação 4.12 e pela análise de resíduos.

$$DMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|V_e - V_p|}{V_p} \quad (4.11)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (V_e - V_p)^2}{df}} \quad (4.12)$$

Nessas equações, n representa o número de experimentos, V_e e V_p são os valores observados experimentalmente e preditos pelo modelo GAB, respectivamente. O termo df são os graus de liberdade do modelo (o número de observações experimentais menos o número de parâmetros do modelo). Segundo Aguerre, Suarez e Vollaz (1989), Matos e Anadón (1995) e Mohapatra e Rao (2005), um bom ajuste, para fins práticos, deve ser considerado para valores do Desvio Médio Relativo menores que dez por cento ($DMR < 10\%$).

4.8.2 Calor isostérico de sorção

Os resultados para os calores líquidos de sorção de sementes de puxuri podem ser obtidos por meio da linearização da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.32), com os valores de q_{st} resultantes da multiplicação dos coeficientes angulares das retas $\left(-\frac{q_{st}}{R}\right)$, obtidas para cada valor de temperatura e umidade relativa gerada pelo modelo de GAB, pelo valor da constante universal dos gases R . De posse dos valores de, os q_{st} calores integrais, Q_{st} , são estimados pela Equação 3.37, com o valor médio da entalpia de vaporização da água pura, $\Delta H_v = 2545,4 \text{ kJ/kg}$, para o intervalo de 15°C a 35°C .

4.9 ESTUDO DA TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI FRENTE AO TESTE DE AÇÃO HEMOLÍTICA

Esta metodologia permite avaliar o potencial da substância teste em causar danos na membrana celular, seja pela formação de poros ou pela ruptura total da membrana devido à presença de hemoglobina em solução. Quando a amostra testada causa hemólise em até 1h de incubação, o mecanismo de ação citotóxico é considerado inespecífico por causar dano direto à membrana (RANGEL *et al.*, 1997).

4.9.1 Os animais

Usaram-se camundongos machos albinos (*Mus musculus* Swiss), pesando entre 20 e 25g (Figura 4.37). Os animais eram acondicionados em caixas de polietileno no biotério da UFPA e mantidos em ambiente climatizado ($25 \pm 4^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar variando de 30 a 70% com controle do ciclo claro/escuro) (BRITO, 1994). Os ensaios tiveram o aval do Comitê de Bioética local segundo o **Protocolo CEPAE-UFPA: 124-13**, atendendo resolução do Conselho Nacional de Saúde (BRASIL, 1988) e aos "Princípios éticos na experimentação animal do Colégio Brasileiro de Experimentação Animal" (COBEA 2003) (SCHNAIDER e SOUZA, 2003).



Figura 4.37 – Exemplos de camundongos (*Mus musculus* Swiss) semelhantes aos utilizados no teste de hemólise (Fonte: INSTITUTO VITAL BRAZIL, 2013)

4.9.2 Soluções utilizadas:

- **Preparação da solução salina** – Primeiramente foi preparada a solução salina, adicionando-se 8,5g de NaCl (Cloreto de Sódio) e 1,1g de CaCl₂ (Cloreto de Cálcio) q.s.p. em 1000mL de água deionizada, obtendo-se a concentração 0,9% de NaCl com 10mL de CaCl₂.
- **Solução de eritrócitos** – Em seguida, preparou-se a solução eritrócita (S.E) a 2%, a partir do sangramento de camundongos (*Mus musculus* Swiss), anestesiados com éter etílico. A coleta do sangue era feita com a introdução intracardíaca de uma seringa de 3mL com agulha 25 x 7mm, previamente lavada internamente com o anticoagulante heparina. O sangue coletado era mantido em constante agitação em um béquer contendo a solução salina, com rendimento de 10mL de S.E. 2% para cada animal sangrado. O sangue era lavado três vezes em solução salina e depois transferido para um tubo Falcon e centrifugado a 1500 rpm por 5 minutos; o sobrenadante resultante foi retirado e descartado. Os eritrócitos (pellet) foram novamente ressuspensos em solução salina a 2% (cada 1mL de eritrócitos para 50mL de solução salina). A solução hemolítica foi preparada utilizando o detergente Triton X-100 (0,5%).

4.9.3 Determinação da atividade hemolítica

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Citogenética Humana e Genética Toxicológica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pará. O material de ensaio era o óleo essencial de puxuri obtido das sementes, folhas e ramos finos dessa planta, pelo processo de extração por arraste com vapor. O experimento foi conduzido em microplaca de poliestireno de 96 cavidades (poços) (Figura 4.38).

4.9.3.1 Metodologia

A atividade hemolítica foi avaliada para um volume de 10µL de óleo na concentração de 100µg/mL. A montagem dos tubos foi feita em triplicata para todos os produtos testes nas concentrações desejadas e o volume foi completado para 0,5mL com solução salina. Para o controle positivo usaram-se 100µL de Triton X-100 1% (100% de

hemólise). Para o controle negativo usaram-se 90µL de solução salina para 10µL de DMSO e para o branco apenas 100µL dessa solução. O grau de hemólise foi avaliado, qualitativamente, pela tonalidade avermelhada (hemólise) no sobrenadante obtido após a centrifugação. Eram atribuídas "cruzes" à intensidade de hemólise onde: uma cruz (+) indica ligeira hemólise, duas cruzes (++) hemólise significativa e três cruzes (+++) indicam hemólise intensa. O traço (-) indicava ausência de hemólise.

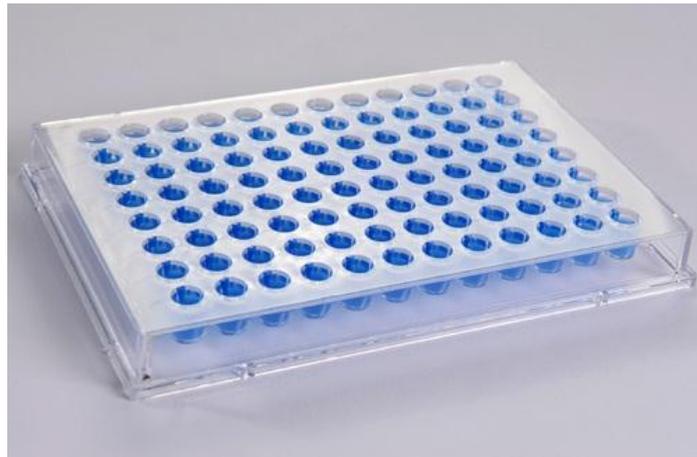


Figura 4.38 – Modelo de placa de 96 cavidades (poços) semelhante àquela utilizada no ensaio de atividade hemolítica (Fonte: www.splabor.com.br)

4.9.3.2 Plaqueamento

Para a disposição das soluções e dos elementos de controle na placa de 96 poços considerou-se o esquema mostrado na Figura 4.39 abaixo:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Figura 4.39 – Desenho esquemático mostrando a disposição das soluções e dos elementos de controle (positivos e negativos) nos poços (Desenho: Eduardo Mafra)

- Adicionaram-se nos poços de A a C (primeira fileira), 100µL de solução salina (branco);
- Adicionaram-se nos poços D a F da primeira fileira, 99µL de solução salina + 1,0µ de DMSO (Controle Negativo);
- Adicionaram-se nos poços G e F da primeira fileira e A da segunda fileira, adicionar 95µL de solução salina e 5µL de Triton–X 100 (Controle positivo);

Obs.: Todos os poços deverão ter 200 µL no final do ensaio.

- Adicionaram-se 20µL a amostra 2, mais 180µL de solução de eritrócitos nos poços de B a D da coluna 2;
- Adicionaram-se 20µL a amostra 2 mais 180µL de solução de eritrócitos nos poços de E a H da coluna 2;
- Adicionou-se solução de eritrócitos nos poços que estivessem faltando;
- Incubou-se por uma hora em agitação constante a temperatura ambiente;
- Centrifugou-se a placa a 1.500rpm durante 10 minutos usando-se uma placa espelho para garantir o balanceamento durante a centrifugação;
- Transferiu-se o sobrenadante para outra placa limpa;
- O grau de hemólise era medido pela absorvância do sobrenadante, em espectrofotômetro, no comprimento de onda $\lambda = 450\text{nm}$. para acompanhamento da Hb liberada, ou seja, do resultado da ruptura parcial ou total da membrana eritrocitária. Todas as leituras foram realizadas em triplicata. O grau de hemólise foi avaliado, qualitativamente, pela tonalidade avermelhada (hemólise) no sobrenadante obtido após a centrifugação.

4.10 PRODUÇÃO DE SABÃO A PARTIR DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI

4.10.1 Matéria-prima

Para este ensaio utilizou-se a torta resultante da extração do óleo essencial de puxuri, por arraste com vapor, que depois de certo período de tempo apresentava aspecto visual esbranquiçado e oleoso ao tato, admitida, portanto, como tendo potencial para produção de sabão.

O óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*), adquirido no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da Universidade Federal do Pará, preferido para essa composição por possuir alto teor de ácido láurico, o que aumenta muito a qualidade do produto final.

O óleo residual de fritura, adquirido nas residências de particulares, tem importância fundamental na formulação pelo fato de que havia a necessidade de se atingir os intervalos SR e de INS adequados às especificações do sabão translúcido, pois apenas o uso do óleo de babaçu e a gordura de puxuri não seria possível a adequação a esses intervalos.

Outros materiais como a lixívia sódica, o álcool e o tiosulfato de sódio foram adquiridos em lojas do ramo químico na cidade de Belém no Estado do Pará.

4.10.2 Parâmetros relacionados à utilização de óleos e gorduras na indústria de sabões (índices qualitativos)

4.10.2.1 Índice de Saponificação (IS)

Para o cálculo do Índice de Saponificação, utilizou-se a Equação 4.13 conforme (RITTNER, 1995).

$$IS = \frac{(V - B) \cdot N \cdot F \cdot PM}{Pa} \quad (4.13)$$

Na qual:

IS = Índice de saponificação;

V = Volume de ácido clorídrico gasto na titulação;

B = Teste em branco;

N = concentração;

F = fator de correção do ácido clorídrico;

Pa = Peso da amostra;

PM = peso molecular do ácido clorídrico.

4.10.2.2 Índice de peróxido (IP)

Para o cálculo do índice de peróxido utilizou-se a Equação 4.14, conforme Rittner (1995).

$$IP = \frac{(S - B).N.F.1000}{Pa} \quad (4.14)$$

Na qual:

IP = Índice de peróxido;

S = Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação;

N = Concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

F = Fator de correção;

B = Teste em branco

4.10.2.3 Índice de acidez (A)

Para o cálculo do índice de acidez utilizou-se a Equação 4.15, conforme Rittner (1995).

$$IA = \left(mg \frac{KOH}{g} \right) = \frac{V.f.5,61}{P} \quad (4.15)$$

Na qual:

IA = Índice de acidez;

V = Volume em milímetros de solução de KOH

F = Fator de correção da solução de KOH;

P = Massa da amostra, em gramas.

4.10.2.4 Índice de iodo (I)

O índice de iodo foi determinado usando-se a expressão matemática descrita por Joseph Nathan (1982) *apud* (CAMPOS, 2010), dada pela Equação 4.16.

$$I = \frac{126,91 \times 100V}{PM} \quad (4.16)$$

Na qual:

I = Índice de iodo;

V = Volume de prótons olefínicos;

PM = Peso molecular médio do triacilglicerol que contem o óleo

126,91 = Equivalente grama do iodo.

4.10.2.5 Índices de INS e SR

São parâmetros fundamentais para a determinação da proporção dos componentes do sabão, pois determinam dureza, solubilidade, espumação, detergência e tendência à rancificação, seus intervalos serão definidos de acordo com a característica desejada de cada sabão (RITTNER, 1995). Foram definidos com o auxílio de uma planilha Excel (JUNIOR, 2001).

- a) **INS** – É determinada pela diferença entre o índice de saponificação (IS) do óleo e o índice de iodo (I), ou seja, $INS = IS - I$. Quanto maior for o valor *INS* para um óleo, maior será a dureza do sabão obtido a partir dessa matéria-prima. A maioria das formulações de sabões inclui mais de uma matéria-prima gordurosa, nesse caso determina-se o *INS* médio (média ponderada) das gorduras utilizadas, isto é $INS_{médio} = \sum (IS_i - Li_i) \cdot \%_i$.
- b) **SR** – O fator de solubilidade é determinado para formulações que utilizam mais de uma matéria-prima gordurosa. É calculado pela divisão entre o $INS_{médio}$ e o somatório dos valores $[(IS_i - Li_i)] \cdot \%_i$ maiores que 130, excetuando-se as gorduras láuricas: $R = INS_{médio} / \sum (IS_i - Li_i) \cdot \%_i > 130$. Quanto mais próximo da unidade o valor do SR menor a solubilidade do sabão obtido dessas matérias-primas.

4.10.3 Procedimento para a confecção do sabão

4.10.3.1 Tratamento da matéria-prima

Visando a retirada do material gorduroso do resíduo da extração do óleo essencial de puxuri, por arraste com vapor, fez-se a solubilidade do mesmo em Soxhlet usando o hexano como solvente. A carga, 142,820g de resíduo foi acondicionada em papel filtro, introduzida no Soxhlet e submetida à extração por um período de 3 horas, após o que se fez a separação do extrato em rotavapor. Após a retirada do hexano, o resíduo resultante apresentou coloração levemente amarelada. Este material foi colocado num Becker e deixado por 24 horas em capela para eliminação do hexano residual. Após esse período solidificou e assumiu a cor amarelo intenso.

4.10.3.2 Formulação do sabão

Misturou-se o resíduo da extração do óleo essencial das sementes de puxuri ao óleo de babaçu e ao óleo residual de fritura nas proporções de 55%, 15% e 30%, respectivamente. A quantidade de soda cáustica teórica foi calculada segundo os índices de saponificação dos três óleos utilizados. Como agentes de transparência foram utilizados álcool etílico a 92,8°GL e açúcar comercial, sendo estes inseridos na proporção de 1/3 da massa total das matérias primas saponificáveis. O açúcar foi introduzido na formulação na forma de xarope (mistura de açúcar e água, aquecido à temperatura de aproximadamente 80°C), sendo a quantidade de água necessária para a preparação desse xarope de 1/3 da massa de açúcar utilizado (INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA, 1983 apud FARIA *et al*, 2010). A sequência de operações para a composição do sabão está demonstrada no fluxograma abaixo (Figura 4.40).

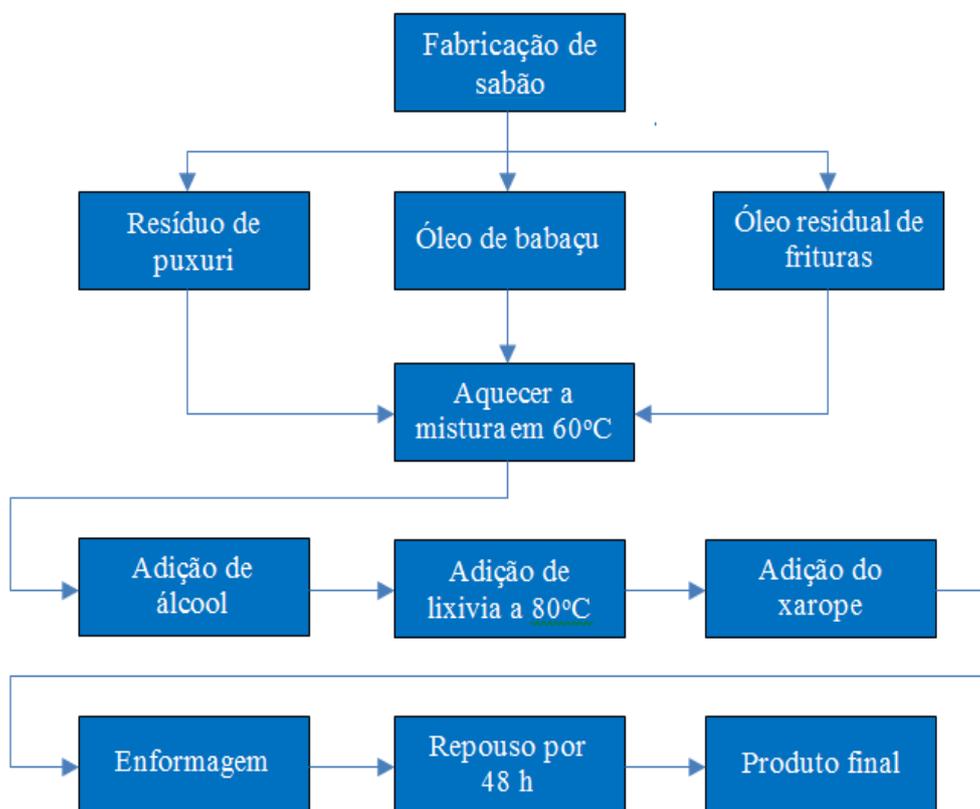


Figura 4.40 – Fluxograma do processo de formulação de sabão a frio a partir da mistura de três matérias graxas

4.10.4 Caracterização do sabão produzido

Para se caracterizar o produto final de acordo com as especificações adequadas para sabões translúcidos, foram utilizadas metodologias segundo Rittner (1995) para alcalinidade livre, pH, insolúveis em álcool e em água e formação de rachaduras.

- a) **pH** – A determinação do valor do pH foi feito com o auxílio de uma fita indicadora de pH.
- b) **Alcalinidade livre** – Determinada com base no método AOCS Db-3-48 (RITTNER, 1995).
- c) **Insolúveis em álcool** – Determinados com base no método AOCS Db 2-48 (RITTNER, 1995).
- d) **Insolúveis em água** – Similar ao método de determinação de solúveis em álcool, nesse caso o que é verificado é a quantidade de substâncias presentes no sabão, solúveis ou não em água. O procedimento é bem semelhante ao de insolúveis em álcool, a partir da segunda lavagem e filtração com álcool, é feita a la-

vagem dos precipitados com 5 porções consecutivas de 50ml de água destilada em temperatura de aproximadamente 60°C. O cadinho é levado à estufa para secar pelo período de 3 horas (RITTNER, 1995). Semelhantemente ao cálculo de insolúveis em álcool, consideram-se insolúveis em água o peso do precipitado dividido pelo peso inicial do cadinho, multiplicando o resultado por 100 (RITTNER, 1995).

- e) **Teste de formação de rachaduras** – Permite uma avaliação qualitativa da elasticidade do sabão por meio do aparecimento de rachaduras em sua superfície. O teste de formação de rachaduras consistiu em submergir, até um pouco além da sua metade, por um período de 30min., uma amostra de sabão com 6mm de espessura, em um recipiente plástico contendo água da torneira a temperatura ambiente. Após o período de imersão, a amostra era retirada da água, deixada para secar ao ar e sua superfície examinada quanto a existência de fissuras ou de rachaduras (RITTNER, 1995).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DA ANATOMIA DAS SEMENTES, DAS FOLHAS E DOS RAMOS FINOS DE PUXURI

O resultado deste estudo anatômico mostrou que o puxuri [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm.], apresenta características gerais semelhantes às daquelas da maioria dos representantes da família *Lauraceae* quanto à disposição, proporção e distribuição dos elementos anatômicos. Assim sendo, o puxuri também apresenta estruturas secretoras de óleo e de outras substâncias nas diversas partes da planta. A Figura 5.1 apresenta essas estruturas e a sua localização nas partes consideradas na planta.

Células contendo óleos essenciais em *Lauraceae* já foram descritas por vários autores (SOLEREDER, 1908; ESAU, 1977; METCALFE, 1987; BUVAT, 1989; TOLEDO, 1996; MARANHO, 1998; TOLEDO, 2000). De acordo com Solereder (1908), as células mucilaginosas ocorrem nas folhas dos gêneros *Persea*, *Phoebe*, *Ocotea*, *Nectandra*, *Sassafras* e *Litsea*.

Metcalfé (1987) relata que é comum a presença de células secretoras de óleos ou de mucilagem em pelo menos vinte gêneros da família *Lauraceae*. Segundo este mesmo autor, as células oleíferas são geralmente esféricas, com as paredes suberizadas e com conteúdo amarelado, e frequentemente, aparecem como pontos translúcidos nas folhas. As células mucilaginosas, presentes no puxuri, são semelhantes em tamanho, forma e distribuição às oleíferas, sendo encontradas em, pelo menos, catorze gêneros.

No corte longitudinal radial e tangencial dos ramos, as células de óleo estão associadas ao parênquima radial, tanto nas proximidades quanto na região das células terminais do raio. São células visíveis, solitárias, arredondadas ou ovais e maiores que as células do parênquima radial ou axial (Figura 5.1A e 5.1B).

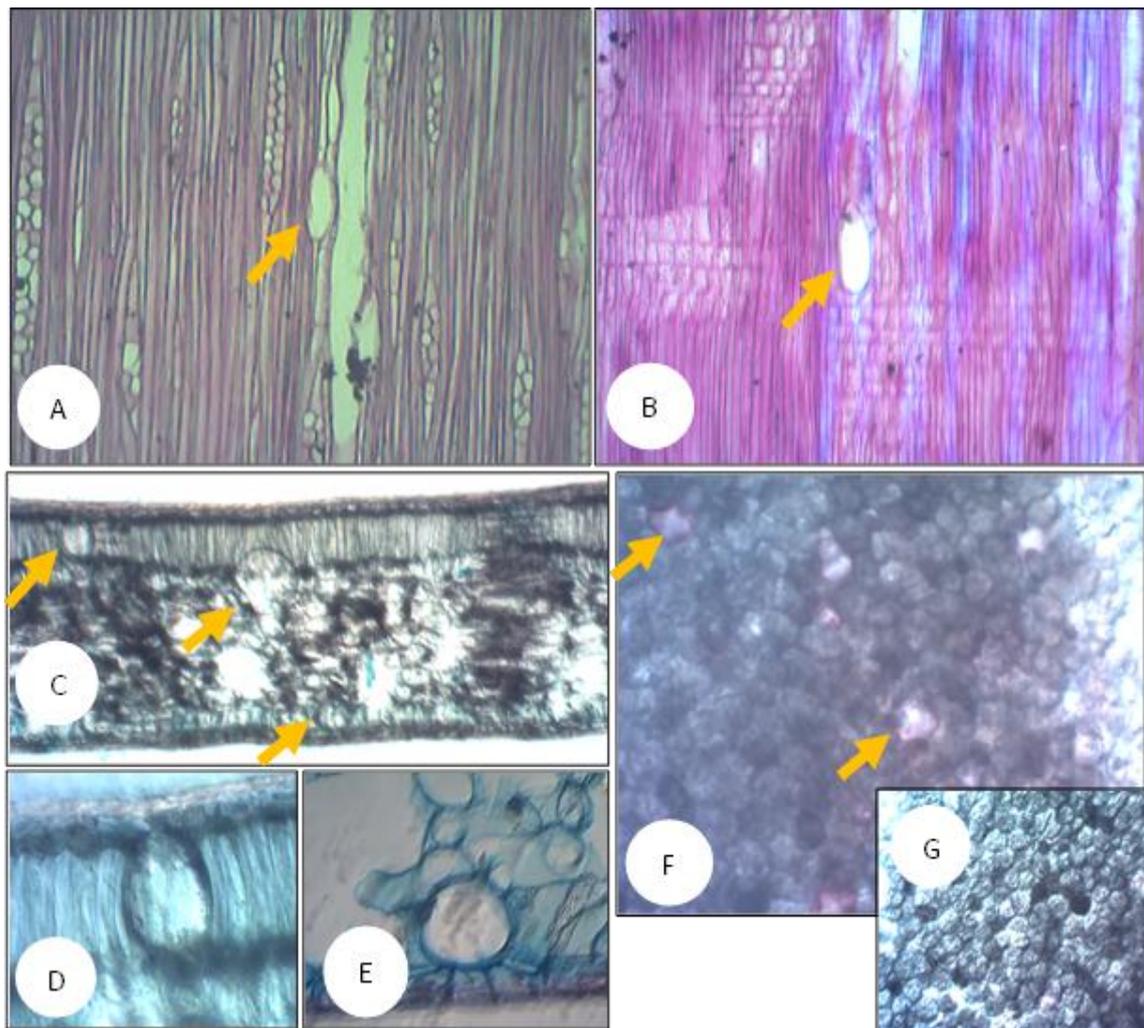


Figura 5.1 – Microfotografias de cortes de elementos e estruturas anatômicas do puchuri [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm., *Lauraceae*]. A – Corte longitudinal tangencial do ramo. B – Corte longitudinal radial do ramo. C – Vista geral do corte transversal da lamina foliar. D – Detalhe da célula de óleo na região do parênquima paliçádico. E – Detalhe de célula oleífera na região do parênquima lacunoso. F. Corte transversal da amêndoa, células oleíferas (regiões mais claras). G – Corte transversal da amêndoa (regiões mais escuras podem indicar mais de um tipo de célula secretora). As setas indicam a presença de células oleíferas (Fotos: Eunice Macedo)

Observa-se na lâmina foliar que as células oleíferas podem ser encontradas associadas aos parênquimas paliçádico e lacunoso nas proximidades das epidermes. Estão mais presentes no primeiro tipo de parênquima. Apresentam formas que variam de arredondadas a ovais e possuem parede ligeiramente espessada, provavelmente resultante da deposição de celulose (Figuras 5.1C, 5.1D e 5.1E).

Na amêndoa, entre as células do parênquima de reserva, são encontradas células com paredes levemente espessadas e com dimensões maiores em relação a outras (Figura 5.1F). Em microscopia de luz polarizada percebe-se que ocorrem outras células,

com conteúdo mais escuro, indicando a presença de outros componentes, além de óleo, sugerindo, por exemplo, algum tipo de mucilagem (Figura 5.1G), característica marcante para a maioria das Lauraceae, segundo Richter (1987).

5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E CENTESIMAL DAS SEMENTES DE PUXURI

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 constam as características físicas e centesimais das sementes de puxuri, bem como os parâmetros estatísticos referentes à variabilidade e à precisão dos ensaios.

Tabela 5.1 – Caracterização física das sementes de puxuri

Propriedade	Valores Médios ± Desvio Padrão
Peso médio das sementes (g)	5,2 ± 1,83
Nº de sementes/kg (unidades)	231,5 ± 2,51
Dimensões médias (cm):	
– Espessura	11,53 ± 1,43
– Largura	16,89 ± 3,08
– Comprimento	38,16 ± 3,94
Massa específica real* (g/cm ³)	1,23 ± 0,18
Massa específica real** (g/cm ³)	1,20 ± 0,03
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,70 ± 0,11
Ângulo de repouso (°) ***	40,4 ± 3,06
Porosidade do leito de sementes (adim.)	0,45 ± 0,004
Esfericidade (adim.)	0,52 ± 0,06

* Método da picnometria de comparação;

** Método do deslocamento de líquido (Determinação do volume das sementes pelo Método Hidrostático).

*** Boa fluidez (Tabela 4.1)

Tabela 5.2 – Composição centesimal das sementes de puxuri

Análises	Valores Médios ± Desvio Padrão
Umidade (%)	10,85 ± 0,13
Proteínas (%)	6,27 ± 0,08
Lipídios (%)	23,28 ± 0,37
Cinzas (%)	0,96 ± 0,01
Carboidratos (%)*	57,28 ± 0,47

*Obtida por diferença

5.3 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR

Para o estudo da destilação do óleo essencial das sementes de puxuri utilizou-se o planejamento de Box-Behnken (1960), totalizando 15 corridas experimentais. A matriz de experimento, especificada na Tabela 5.3, mostra as corridas na ordem padronizada e a ordem aleatória de execução, os níveis das variáveis de entrada nas formas codificada e original, além dos valores experimentais das variáveis de resposta: rendimento em óleo essencial (RD) e proporção do componente majoritário – safrol (SAF).

Verifica-se na Tabela 5.3 que os valores mínimo e máximo das respostas foram: 2,48% e 3,55% para o rendimento em óleo essencial, e 59,76% e 69,95% para a proporção de safrol, obtidos experimentalmente nas corridas 06 e 04 e nas corridas 14 e 02, respectivamente.

Tabela 5.3 – Delineamento Fatorial de Box-Behnken na forma padronizada e ordem de execução, as variáveis independentes originais e codificadas e as respostas rendimento de óleo essencial (RD) e de safrol (SAF)

Corridas (Execução)	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Respostas	
	X ₁	X ₂	X ₃	U	t	G	RD (%)	SAF (%)
01 (05)	- 1	- 1	0	16	60	1,21	2,72	60,92
02 (06)	+1	- 1	0	32	60	1,21	2,48	69,95
03 (09)	- 1	+1	0	16	240	1,21	2,76	62,73
04 (10)	+1	+1	0	32	240	1,21	3,55	60,88
05 (01)	- 1	0	- 1	16	150	0,27	1,46	62,52
06 (02)	+1	0	- 1	32	150	0,27	1,25	61,56
07 (03)	- 1	0	+1	16	150	3,29	2,87	62,20
08 (04)	+1	0	+1	32	150	3,29	2,78	60,46
09 (13)	0	- 1	- 1	24	60	0,27	1,30	63,86
10 (14)	0	+1	- 1	24	240	0,27	1,76	66,23
11 (15)	0	- 1	+1	24	60	3,29	2,74	60,39
12 (07)	0	+1	+1	24	240	3,29	3,54	61,41
13 (08)	0	0	0	24	150	1,21	2,76	63,05
14 (11)	0	0	0	24	150	1,21	2,44	59,76
15 (12)	0	0	0	24	150	1,21	2,58	61,36

Para a análise e interpretação dos dados, conforme as saídas do Software *STATISTICA*® 7.0, considerou-se o nível de significância $\alpha = 0,10$ (confiança 90%), proposição de um modelo polinomial completo de segunda ordem para o ajuste dos dados e determinação do erro puro, para ambas as respostas consideradas.

A análise e tratamento dos dados, para RD e SAF, consiste na quantificação dos efeitos das variáveis de entrada nas respostas, análise de regressão e cálculo dos coeficientes do modelo proposto, análise da qualidade desse modelo, análise e interpretação das superfícies de resposta e curvas de nível e otimização experimental, usando a função desejabilidade global.

5.3.1 Efeito das variáveis de entrada na resposta RD

5.3.1.1 Efeitos das variáveis para RD

Estes efeitos, isolados e de interação binária, dentro do domínio experimental e com o nível de significância adotado, são quantificados com base na estimativa dos efeitos (Tabela 5.5), no gráfico de barras ou Diagrama de Pareto (Figura 5.1) e na análise de variância, ou ANOVA (Tabela 5.6).

5.3.1.2 Efeitos principais, quadráticos e de interação e coeficientes do modelo proposto.

Os efeitos das variáveis isoladas e combinadas e os coeficientes de correlação do modelo proposto e seus respectivos erros padrão, para a resposta RD, são apresentados na Tabela 5.4.

Observa-se na Tabela 5.4 que somente os efeitos das variáveis de entrada tempo de extração (X_2) e granulometria das sementes (X_3), na forma linear e quadrática, e da combinação binária X_1X_2 , são estatisticamente significativos para a resposta RD, pois seus efeitos comparativos ao erro são maiores, em módulo.

5.3.1.3 Diagrama de Pareto

O gráfico de barras ou Diagrama de Pareto (Figura 5.2) reforça a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada indicadas anteriormente. Neste gráfico, os efeitos padronizados (efeito/erro associado) estatisticamente significativos para a resposta RD estão à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,10$).

Tabela 5.4 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta RD

Fator	Efeito + Erro padrão	Coefficiente + erro padrão
Média	2,4342 ± 0,04585	2,4342 ± 0,04585
Efeitos principais		
X ₁	0,0630 ± 0,11231	0,0315 ± 0,05615
X ₂	0,5901 ± 0,11231	0,2951 ± 0,05615
X ₃	1,5425 ± 0,11231	0,7713 ± 0,05615
Efeitos quadráticos		
X ₁ ²	-0,0190 ± 0,08265	-0,0095 ± 0,04133
X ₂ ²	-0,2655 ± 0,08265	-0,1328 ± 0,04133
X ₃ ²	0,5233 ± 0,08265	0,2616 ± 0,04133
Interação binária		
X ₁ X ₂	0,5151 ± 0,15882	0,2575 ± 0,07941
X ₁ X ₃	0,0610 ± 0,15882	0,0304 ± 0,07941
X ₂ X ₃	0,1708 ± 0,15882	0,0854 ± 0,07941

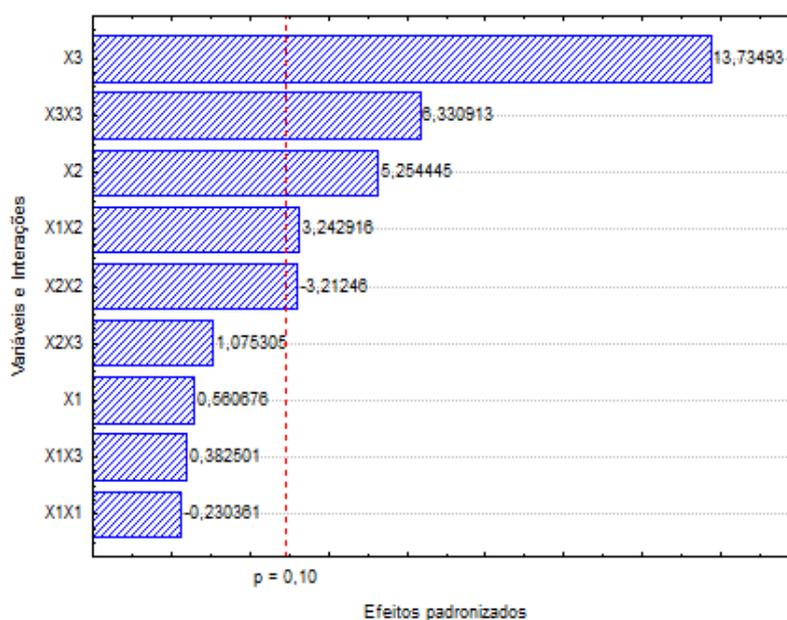


Figura 5.2 – Gráfico de barras ou Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta RD

5.3.1.4 Análise de variância (ANOVA)

Para a determinação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta RD com mais propriedade, é realizada uma análise de variância conforme ilustrado na Tabela 5.5, onde são mostrados os efeitos das variáveis iniciais da extração que podem ser avaliados com base na estatística F (de Fisher) e no valor de p (probabilidade de significância ou nível descritivo).

O teste de falta de ajuste indicado na Tabela 5.5 consiste na avaliação da qualidade do modelo proposto com base na estatística “F”, e expressa os desvios que este pode apresentar ao estimar as respostas observadas experimentalmente.

Verifica-se que para o modelo polinomial de segunda ordem proposto, não há evidência de falta de ajuste, conforme o valor de p igual a 0,445.

O valor de p expressa a probabilidade dos efeitos estimados das variáveis de entrada na resposta RD não serem considerados estatisticamente significativos. Nesse aspecto, constata-se pela Tabela 5.6 que somente a variável X_1 nas formas linear e quadrática e as interações X_1X_3 e X_2X_3 apresentam probabilidade maior que 10% (ou 0,10), de estarem dentro do limite de aceitação da hipótese nula (H_0), ou seja, sem significância para a resposta, portanto em conformidade com as conclusões anteriores.

Tabela 5.5 – ANOVA para resposta RD

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	p
X_1	0,007930	1	0,007930	0,3144	0,631450
X_1^2	0,001339	1	0,001339	0,0531	0,839229
X_2	0,696436	1	0,696436	27,6092	0,034364**
X_2^2	0,260318	1	0,260318	10,3199	0,084762***
X_3	4,758613	1	4,758613	188,6483	0,005259*
X_3^2	1,011021	1	1,011021	40,0805	0,024053**
X_1X_2	0,265277	1	0,265277	10,5165	0,083370***
X_1X_3	0,003691	1	0,003691	0,1463	0,738912
X_2X_3	0,029167	1	0,029167	1,1563	0,394737
Falta de ajuste	0,105097	3	0,035032	1,3888	0,444613
Erro puro	0,050450	2	0,025225		
Total	7,280197	14			

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: estatística de Fisher; p: probabilidade de significância (nível descritivo).

*significativo a 1%, **significativo a 5%, ***significativo a 10%

5.3.1.5 Modelo de segunda ordem proposto para a resposta RD

Trata-se da construção de modelos polinomiais de segunda ordem que expres-
sam a influência dos fatores estatisticamente significativos para a resposta (modelo re-
duzido ou compacto), com base nos coeficientes de regressão e na análise de resíduos.

5.3.1.6 Qualidade do modelo proposto para RD

Empregando-se o método dos mínimos quadrados, do software *STATISTICA*
7.0®, são estimados os coeficientes de regressão do modelo polinomial de segunda or-
dem para a resposta RD (Equação 5.1), em função das variáveis independentes codifi-
cadas estatisticamente, influentes para a resposta rendimento em óleo essencial:

$$RD = 2,434 + 0,295X_2 + 0,771X_3 + 0,258X_1X_2 - 0,133X_2^2 + 0,262X_3^2 \quad (5.1)$$

em que os valores de X_1 , X_2 e X_3 são correlacionados com as variáveis originais, por
meio das Equações 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente:

$$X_1 = \frac{U - 24}{8} \quad (5.2)$$

$$X_2 = \frac{t - 150}{90} \quad (5.3)$$

$$X_3 = \frac{G - 1,21}{1,51} \quad (5.4)$$

O coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 0,9786$, indicando que a equação
de regressão (modelo proposto) é capaz de explicar aproximadamente 98% das variabi-
lidades experimentais em torno da média.

5.3.1.7 Análise dos resíduos

A análise de resíduos é realizada com base no Figura 5.3. Os resíduos podem
ser considerados baixos e sua distribuição em torno do zero apresenta comportamento

aleatório, mostrando que os resíduos são independentes dos valores preditos e que a variância pode ser considerada constante.

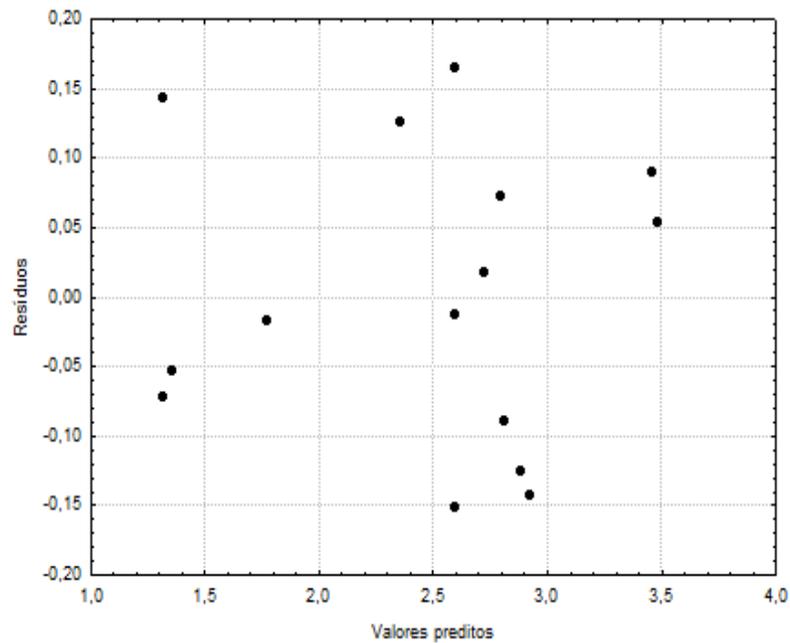


Figura 5.3 – Gráfico de resíduos versus valores observados para RD

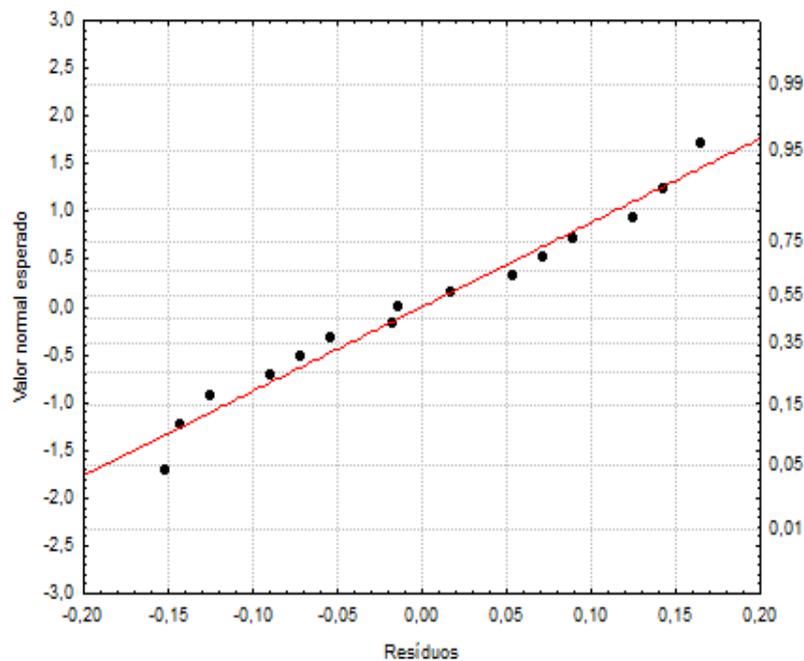


Figura 5.4 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para RD

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 5.4) nota-se que os pontos encontram-se localizados ao longo de uma reta e muito próximos dela, indicando

que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição aproximadamente normal para a resposta RD.

5.3.1.8 Análise da superfície de resposta e contornos

A superfície de resposta para o rendimento em óleo essencial (RD), gerada a partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais com o software *STATISTICA 7.0*® e as curvas de nível correspondentes, estão representadas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente, para X_1 contra X_2 , mantendo-se $X_3 = 1$. A observação da superfície de resposta, no Figura 5.5, indica que o rendimento máximo, no eixo z, está próximo de 3,4% quando as variáveis operacionais de entrada umidade (X_1) está em seu nível mais baixo (-1) e a variável tempo (X_2) no intervalo de níveis codificados [0,6; +1]. A análise das curvas de nível ou contornos (Figura 5.6) indica que para qualquer valor da variável umidade (X_1), dentro do domínio experimental, tem-se elevados valores de rendimento em óleo essencial (próximos do máximo observado de 3,4%), desde que se mantenha o tempo de extração (X_2) no intervalo [0,6; +1], conforme análise anterior, com a granulometria codificada em seu máximo valor ($X_3 = +1$).

Da análise da superfície de resposta da Figura 5.7 constata-se que o efeito da variável X_3 é mais pronunciado do que a influência da variável X_2 sobre o rendimento em óleo essencial, mantendo-se a variável X_1 no ponto central. Dessa forma, serão obtidos maiores valores para RD para níveis maiores de X_3 , para toda a faixa de níveis da variável X_2 .

A observação das curvas de nível da Figura 5.8 mostra que para valores de X_3 acima de 0 para qualquer valor de X_2 serão obtidos rendimentos acima de 3% em óleo essencial, mantendo-se $X_1 = 0$. Constata-se, portanto, a importância do tamanho das partículas para a obtenção de rendimentos ótimos.

5.3.2 Efeito das variáveis de entrada na resposta SAF

5.3.2.1 Efeitos das variáveis para SAF

Os efeitos sobre a variável SAF são mostrados nas Tabelas 5.6, e 5.7. Nestas tabelas, observa-se que somente o efeito da interação binária X_1X_2 é estatisticamente

significativo para o teor de safrol na extração do óleo essencial de puxuri, com base na comparação: efeito estimado significativamente maior que o erro (Tabela 5.7) e o valor de p correspondente ao efeito menor que 10% (Tabela 5.8).

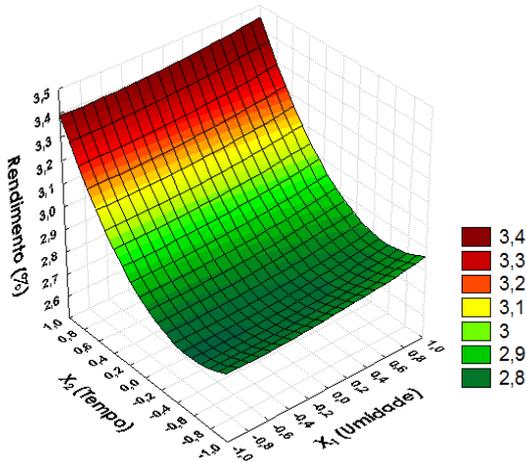


Figura 5.5 – Gráfico de superfície de resposta para RD ($X_3 = 1$)

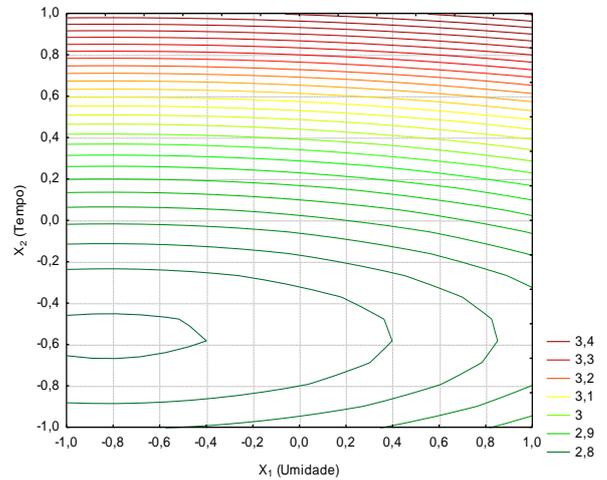


Figura 5.6 – Gráfico de contornos para RD ($X_3 = 1$)

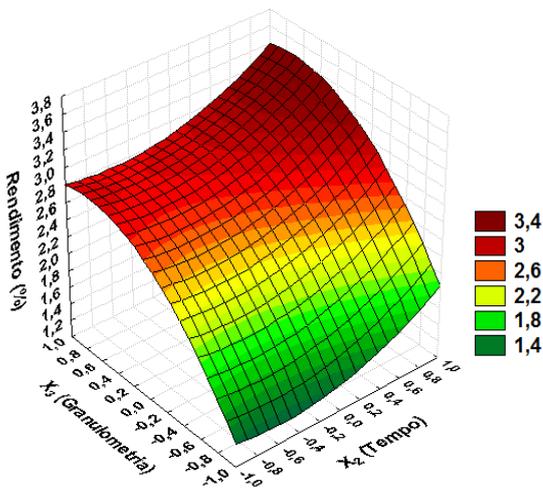


Figura 5.7 – Gráfico de superfície de resposta para RD ($X_1 = 0$)

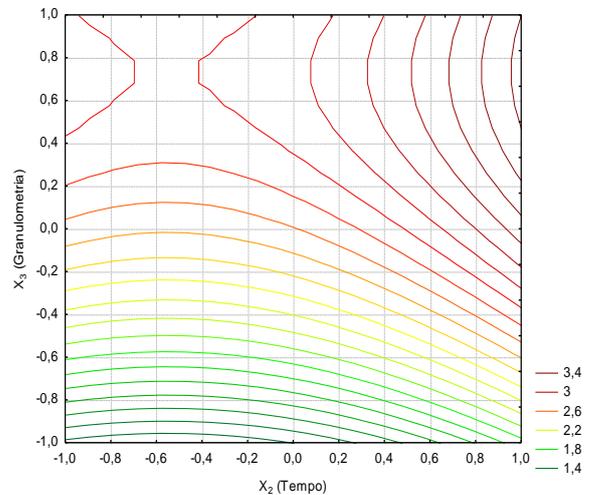


Figura 5.8 – Contornos para a resposta RD ($X_1 = 0$)

5.3.2.2 Análise de variância (ANOVA)

Análise de variância para SAF é feita de modo similar à RD. Por meio da análise dos dados da Tabela 5.7 verifica-se que, o modelo proposto para a resposta SAF (Equação 5.5) em função das variáveis estatisticamente significativas, dadas pela intera-

ção X_1X_2 que não apresenta falta de ajuste, já que o correspondente valor de p é igual a 0,2075 e não significativo.

Tabela 5.6 – Estimativa dos efeitos para a variável de reposta SAF

Fator	Efeito \pm erro padrão	Coefficiente \pm erro padrão
Média	62,7592 \pm 0,4749	62,7592 \pm 0,4749
Efeitos principais		
X_1	1,1200 \pm 0,1633	0,5600 \pm 0,5817
X_2	-0,9675 \pm 0,1633	-0,4838 \pm 0,5817
X_3	-2,4575 \pm 1,1633	-1,2138 \pm 0,5817
Efeitos quadráticos		
X_1^2	-0,4713 \pm 0,8562	-0,2356 \pm 0,4281
X_2^2	-1,7588 \pm 0,8562	-0,8794 \pm 0,4281
X_3^2	0,1763 \pm 0,8562	0,0881 \pm 0,4281
Interação binária		
X_1X_2	-5,4400 \pm 1,6452	-2,7200 \pm 0,8226
X_1X_3	-0,3900 \pm 1,6452	-0,1950 \pm 0,8226
X_2X_3	-0,6750 \pm 1,6452	-0,3375 \pm 0,8226

Tabela 5.7 – ANOVA para a resposta SAF

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	p
X_1	2,5088	1	2,5088	0,9269	0,4373
X_1^2	0,8200	1	0,8200	0,3029	0,6373
X_2	1,8721	1	1,8721	0,6917	0,4931
X_2^2	11,4211	1	11,4211	4,2196	0,1763
X_3	11,7855	1	11,7855	4,3542	0,1722
X_3^2	0,1147	1	0,1147	0,04238	0,8560
X_1X_2	29,5936	1	29,5936	10,9335	0,0806
X_1X_3	0,1521	1	0,1521	0,0562	0,8347
X_2X_3	0,4556	1	0,4556	0,1683	0,7214
Falta de ajuste	32,2792	3	10,7597	3,9752	0,2075
Erro puro	5,4134	2	2,7067	-	-
Total	96,3210	14	-	-	-

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática;
F: estatística de Fisher; p: probabilidade de significância (nível descritivo)

$$SAF = 62,7592 - 2,72X_1X_2 \quad (5.5)$$

5.3.2.3 Diagrama de Pareto para a resposta SAF

No Diagrama de Pareto (Figura 5.9), os efeitos padronizados (efeito/erro associado) estatisticamente significativos estão à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,10$).

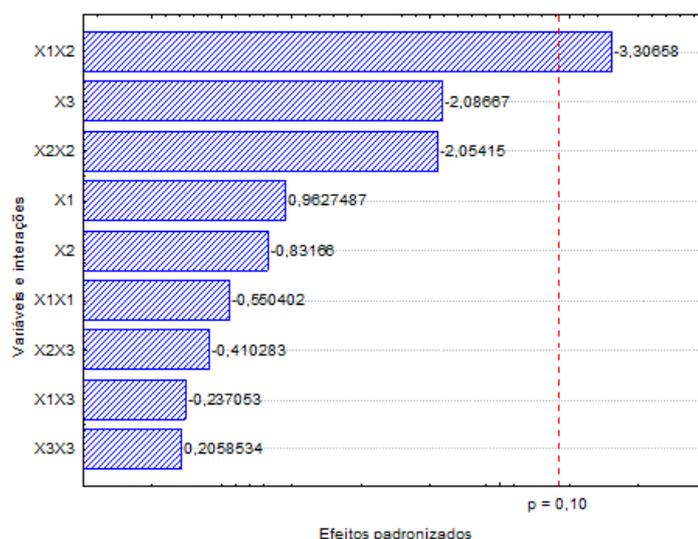


Figura 5.9 – Gráfico de barras ou Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta SAF

5.3.2.4 Modelo estatístico proposto para a resposta SAF

Construção de um modelo polinomial que expresse a influência de fatores estatisticamente significativos para a resposta SAF (modelo reduzido ou compacto), com base nos coeficientes de regressão e na análise de resíduos.

5.3.2.5 Qualidade do modelo proposto para SAF

Empregando-se o método dos mínimos quadrados, constante no software *STATISTICA 7.0®*, são estimados os coeficientes de regressão do modelo completo de segunda ordem para a resposta SAF (Equação 5.6), em função das variáveis independentes codificadas e de suas interações para a resposta teor de safrol:

$$\begin{aligned} SAF = & 62,76 + 0,56X_1 - 0,24X_1^2 - 0,48X_2 - 0,88X_2^2 - 1,21X_3 + \\ & + 0,09X_3^2 - 2,72X_1X_2 - 1,19X_1X_3 - 0,34X_2X_3 \end{aligned} \quad (5.6)$$

O coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 0,60868$, indicando que a equação de regressão (modelo proposto – Equação 5.5) é capaz de explicar cerca de 61% das variabilidades experimentais em torno da média.

5.3.2.6 Análise dos resíduos para a resposta SAF

A análise de resíduos é realizada com base na Figura 5.10, no qual os resíduos são considerados relativamente baixos e sua distribuição em torno do zero apresenta comportamento aleatório, mostrando que os resíduos são independentes dos valores preditos e que a variância pode ser considerada praticamente constante (evidência de homocedasticidade).

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 5.11) nota-se que os pontos encontram-se localizados muito próximos e ao longo de uma reta, indicando que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição aproximadamente normal para a resposta SAF.

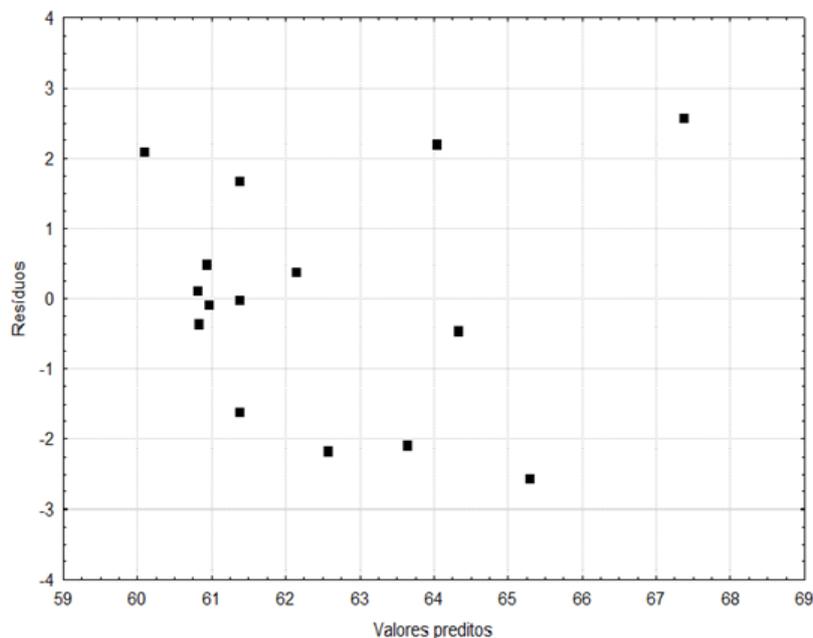


Figura 5.10 – Gráfico de resíduos versus ordem dos valores observados para a resposta SAF

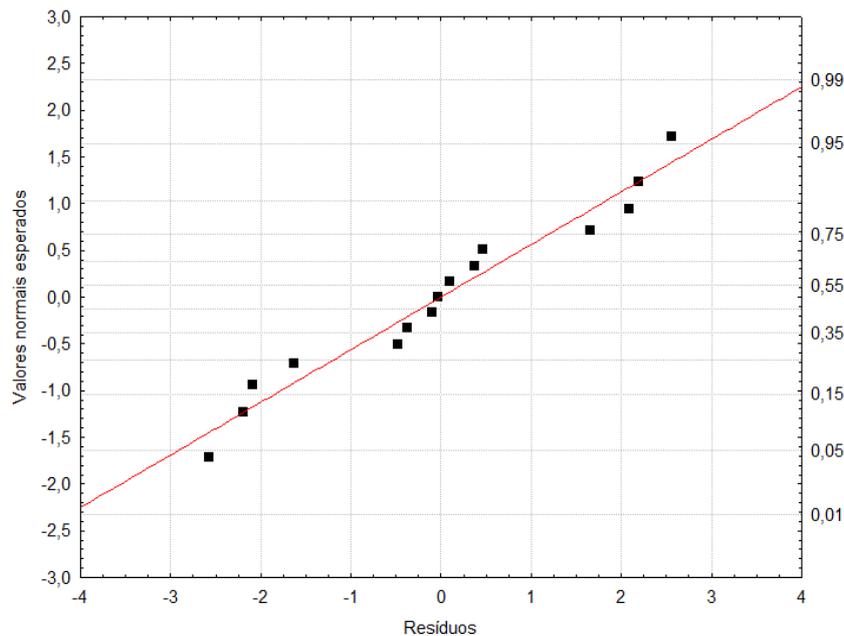


Figura 5.11 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta SAF

5.3.2.7 Análise da superfície de resposta e contornos para SAF

A superfície de resposta para o teor de safrol contido no óleo essencial de puxuri (SAF), gerada a partir do modelo estatístico reduzido (Equação 5.5) ajustado aos dados experimentais, por meio do software *STATISTICA 7.0®*, e as curvas de nível correspondentes estão representadas nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente, para X_1 contra X_2 , mantendo-se $X_3 = 1$. A análise do comportamento da superfície de resposta (Figura 5.9) indica que há duas maneiras de se alcançar o rendimento máximo, no eixo z, na faixa de 64 a 66%. Para tempos de extração codificados menores que -0,6 e teores de umidade das amostras maiores que 0,6 (condição onde podem ser alcançados teores de safrol em torno de 66%) ou para X_2 acima de 0,8 e valores de X_1 abaixo de -0,8 (condição para se alcançar SAF em torno de 64%).

5.3.3 Otimização via função desejabilidade global

A desejabilidade global foi analisada utilizando-se uma grade de 30 pontos para cada uma das duas variáveis independentes, ou seja, os valores das respostas e respectivas desejabilidades foram calculados em 30^2 combinações de níveis para os fatores. Para o teor de umidade (% bu) – X_1 , para o tempo (min.) – X_2 , e para a granulometria (mm) – X_3 foi fixado $d_i = 1$, que corresponde ao máximo rendimento em óleo (RD) e

teor de safrol (SAF) obtidos no planejamento: 3,551% e 69,950%, respectivamente. Os valores médios e mínimos foram considerados inaceitáveis, ou seja, atribuídos o valor $d_i = 0$. Os expoentes s e t foram igualados a 10. A Tabela 5.8 mostra atribuição dos valores na otimização realizada.

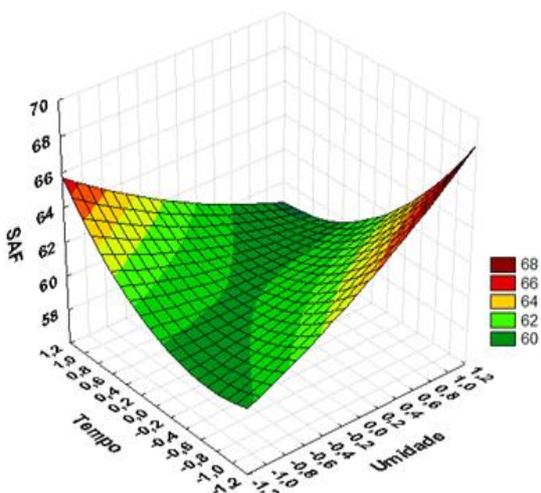


Figura 5.12 – Superfície de Resposta para a resposta SAF ($X_3 = 1$)

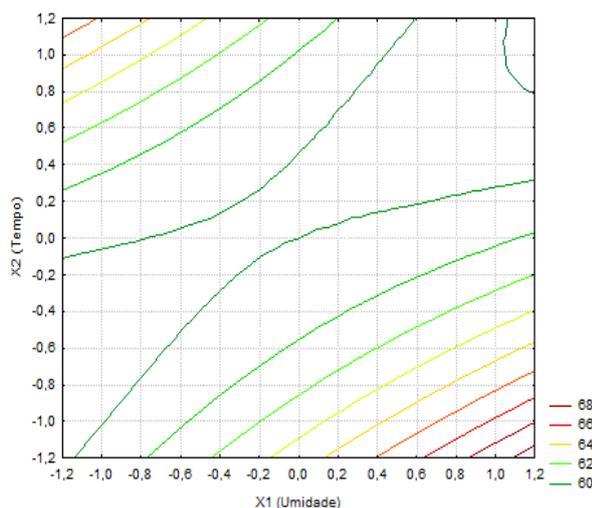


Figura 5.13 – Contornos para resposta SAF ($X_3 = 1$)

Tabela 5.8 – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade

Valor atribuído na otimização	Condições para as respostas*	
	RD (%)	SAF (%)
Baixo	1,2471 (0)	59,760 (0)
Médio	2,3993 (0)	64,855 (0)
Alto	3,5516 (1)	69,950 (1)

*Peso relativo para valores baixo, médio e alto na escolha da desejabilidade, variando de 0 a 1.

A função desejabilidade para a otimização das respostas RD e SAF, está ilustrada na Figura 5.11, onde é possível observar que a função desejabilidade atende de forma bastante satisfatória às características previamente estabelecidas. Isto é comprovado pelo resultado da desejabilidade global (D) igual a 0,91853, ou seja, a função consegue especificar níveis para cada variável de entrada que possibilitam a maximização da extração de óleo essencial de sementes de puxuri.

As condições ótimas são dadas na Figura 5.14 de forma codificada (de acordo com o planejamento) e representam os seguintes valores codificados: teor de umidade das sementes de puxuri ($X_1 = -1$); tempo de extração ($X_2 = +1$) e granulometria ($X_3 = 0,26667$). Os valores ótimos em unidades reais, obtidos a partir das equações de conver-

são 5.2, 5.3 e 5.4, são: teor de umidade das sementes igual a 16,0% em base úmida, tempo de extração 240min e granulometria das sementes igual a 1,61mm, o que permite obter $RD = 3,07\%$ e $SAF = 64,92\%$.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta associada ao planejamento de Box-Behnken é de grande utilidade prática, pois permite a identificação dos valores das variáveis de entrada (observado o domínio experimental) que resultará nos melhores valores das respostas, a partir de critérios pré-estabelecidos pelo experimentador, constituindo-se dessa forma numa importante ferramenta para avaliação e otimização de processos e produtos.

O resultado encontrado neste trabalho para o rendimento em óleo essencial, rico em safrol, está na mesma ordem de grandeza do encontrado por Costa (1999) para folhas e ramos finos de pimenta-longa (*Piper spidinervum* C. DC.), que foi em média 3,5%. A faixa de teor de safrol, encontrada pela autor foi de 80 a 90%, superior aos encontrados para o puxuri.

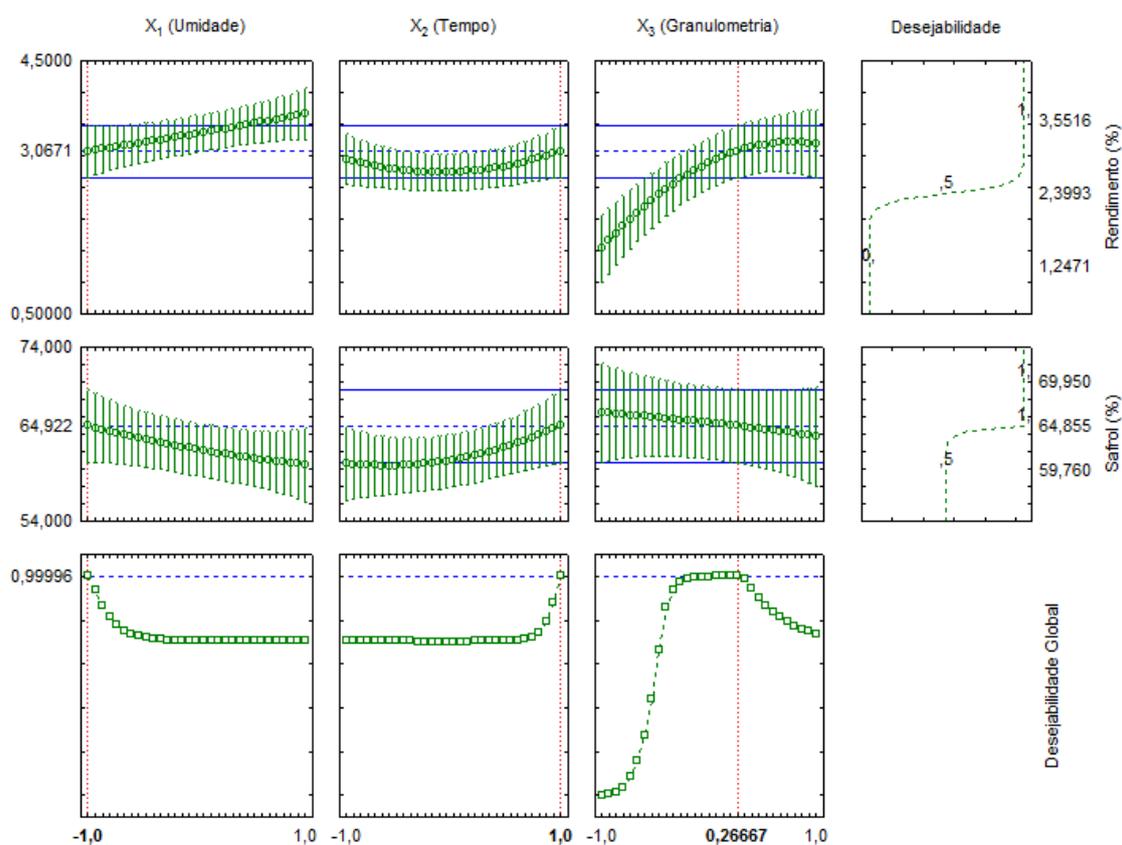


Figura 5.14 – Função desejabilidade para as respostas RD e SAF

5.4 RESULTADOS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DAS SEMENTES DE PUXURI EM PÓ COM BASE EM SUAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO

Na Tabela 5.10 estão indicados os dados do conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de puxuri em pó, ou seja, que são pré-processadas antes da extração de seu óleo essencial, nas temperaturas 15, 25 e 35°C, nos ambientes com umidades relativas constantes, geradas pelas soluções saturadas, cobrindo aproximadamente a faixa de 7 a 86% de umidade relativa, correspondendo a região de atividade de água entre 0,0692 e 0,8592.

Nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 podem ser visualizadas as isotermas de dessecção de umidade, para as temperaturas de 15, 25 e 35°C, construídas com base nos dados experimentais da Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Dessorção de umidade de sementes de puxuri em pó em função da temperatura

15°C		25°C		35°C	
aw (adim)	Xe (bs)*	aw (adim.)	Xe (bs)	aw (adim.)	Xe (bs)
0,0957	0,0637	0,0824	0,0508	0,0692	0,0415
0,1130	0,0770	0,1130	0,0607	0,1250	0,0547
0,2340	0,1055	0,2300	0,0803	0,2300	0,0700
0,3330	0,1184	0,3278	0,0857	0,3205	0,0750
0,4315	0,1280	0,4320	0,0912	0,4150	0,0848
0,6650	0,1722	0,6650	0,1338	0,6280	0,1241
0,7561	0,1990	0,7529	0,1700	0,7487	0,1612
0,8592	0,2358	0,8434	0,2103	0,8295	0,1844

*bs: base seca (kg de água/kg de sólido seco)

Observa-se que as isotermas possuem forma sigmoide, o que as classifica como sendo do tipo II, pela teoria de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938). As linhas cheias correspondem às curvas de ajuste dos pontos experimentais ao modelo GAB. A partir de valores de umidade relativa 50% ou de atividade de água 0,5 nota-se um acentuado comportamento exponencial das curvas para todas as temperaturas testadas, indicando que a partir desses valores, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente produz um acréscimo considerável na umidade de equilíbrio das sementes em pó, pondo em risco a qualidade do produto armazenado em locais com UR além desse limite.

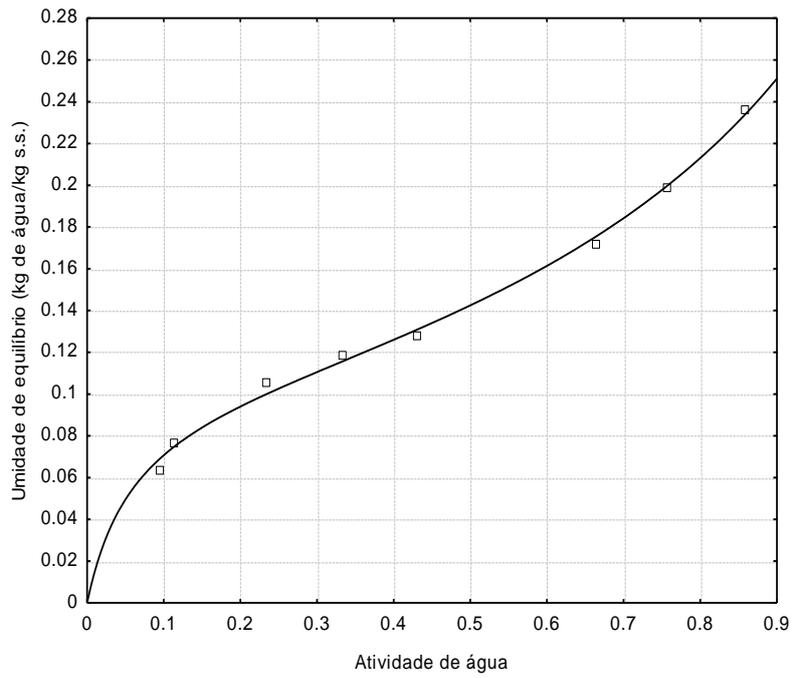


Figura 5.15 – Isoterma de dessecção de sementes de puxuri em pó a 15°C

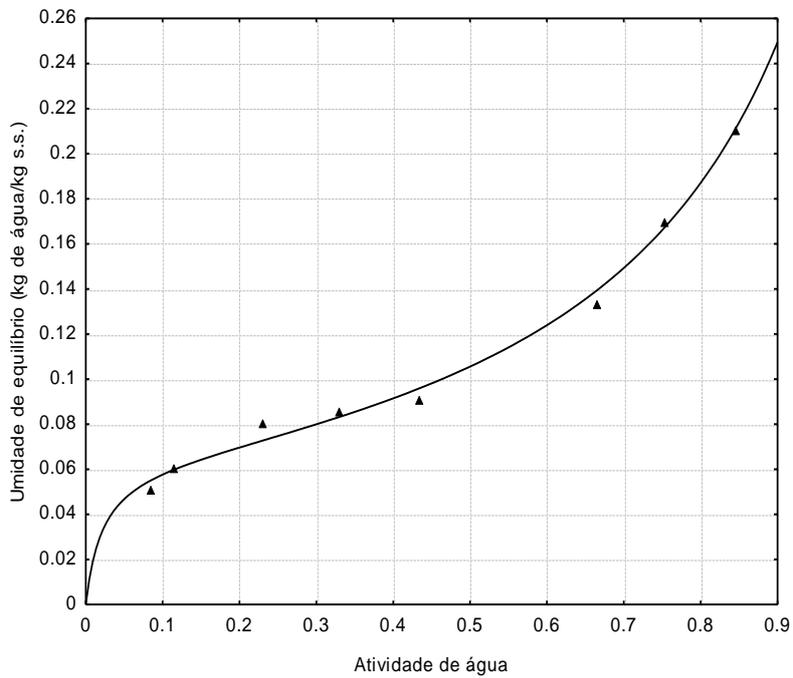


Figura 5.16 – Isoterma de dessecção de sementes de puxuri em pó a 25°C

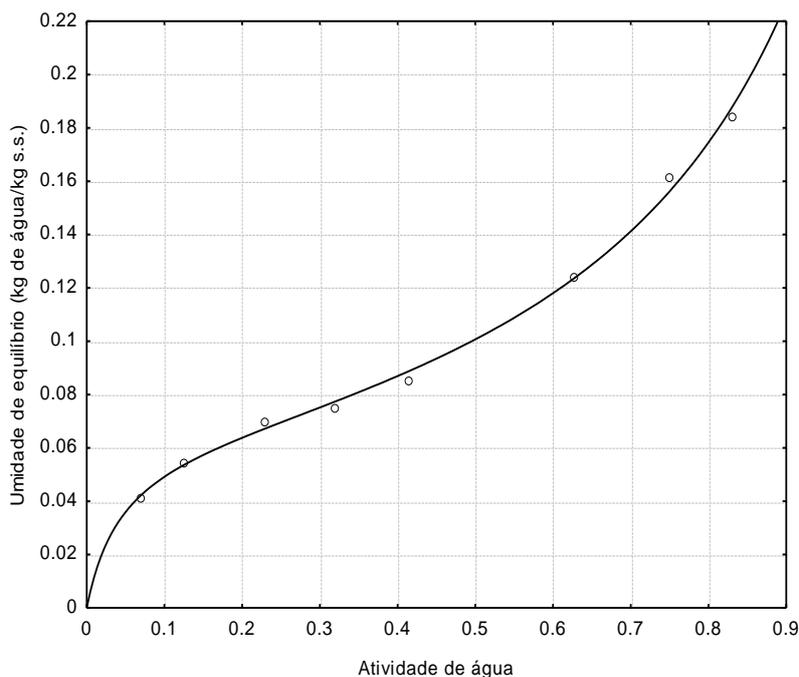


Figura 5.17 – Isoterma de dessorção de sementes de puxuri em pó a 35°C

Neste caso, para ambientes a 50% de umidade relativa, os teores de umidades de equilíbrio para as sementes de puxuri indicados pelas isotermas de dessorção, situam-se entre 10% bs e 14,2% bs, para a faixa de temperatura utilizada. Verifica-se, no entanto, que para temperaturas usuais de armazenamento (25 a 35°C) a 50% (ou 0,5 de atividade de água), as isotermas a 25°C e 35°C fornecem valores máximos em torno de 10% bs, para o conteúdo de umidade de equilíbrio do material, o que está em concordância com os níveis mínimos de umidade para a segura armazenagem do produto. Visto que esse valor de atividade de água encontra-se abaixo do limite mínimo de $a_w = 0,5$ suficiente para inibir todo o crescimento microbiano e ainda manter as condições de umidade desejáveis de produtos agrícolas e alimentícios (FENNEMA, 1993; MYHARA, TAYLOR e AL-BULUSHI, 1996). Os resultados experimentais deste trabalho confirmam que, para a manutenção da sua qualidade, as sementes de puxuri devem ser acondicionadas em ambientes com umidade máxima de 50%, entre 25 e 35°C.

Para um produtor de óleo essencial de puxuri, essa indicação torna-se extremamente importante, pois a qualidade das sementes depois de terem seu tamanho reduzido para facilitar a posterior extração de óleo essencial, pode ser mantida por longo período aguardando processamento, inclusive, em sistemas simples de armazenagem sem sofrer o ataque de fungos, o que causaria sua deterioração, resultante da influência

da umidade, desde que o teor de umidade do material seja mantido no limite de 10% bs, considerando que a temperatura média local situa-se no intervalo de 25°C a 35°C. Um resumo das observações sobre o comportamento higroscópico das sementes de puxuri, com base no modelo de GAB ajustado aos dados experimentais deste trabalho, é fornecido na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Comportamento higroscópico das sementes de puxuri em pó em função da temperatura e umidade

Condição higroscópica		Temperatura do ambiente		
		15°C	25°C	35°C
Ambiente: UR = 50%	Xe (% bs)	14,2	10,5	10,0
Ambiente: UR = 80%	Xe (% bs)	21,5	18,5	17,5
Sementes: Xe = 10% bs	UR ambiente (%)	24,0	46,0	50,0

Observa-se que para manter-se a umidade de equilíbrio das sementes em pó em torno de 10% bs, os níveis de umidade relativa do ambiente devem ser os indicados na Tabela 5.10, em função das temperaturas do meio; sendo no máximo 50% o valor da umidade relativa admitida para o intervalo de temperatura indicado. Contudo, os níveis de umidade relativa das regiões produtoras do Estado do Amazonas são elevados, em torno de 80% ($a_w = 0,8$), condição que é prejudicial à boa conservação do material. Verifica-se que para este valor de umidade relativa, a armazenagem do material à temperatura ambiente (entre 25 e 35°C), implicaria sementes de puxuri em pó com teores de umidade de equilíbrio entre 17,5 e 18,5% bs, com sérias ameaças à sua estabilidade, por estar em condições propícias ao desenvolvimento de micro-organismos, reconhecida-mente os fungos.

A influência da temperatura no comportamento do processo de dessorção de umidade é ilustrada na Figura 5.18. Nota-se o efeito do aumento da temperatura em toda a faixa de atividades de água estudada; com isto, ocorre um decréscimo no teor de umidade de equilíbrio quando a temperatura aumenta a um valor de a_w constante. Para Myhara *et al.* (1996) e Maroulis *et al.* (1988) este é o comportamento natural de muitos bioprodutos.

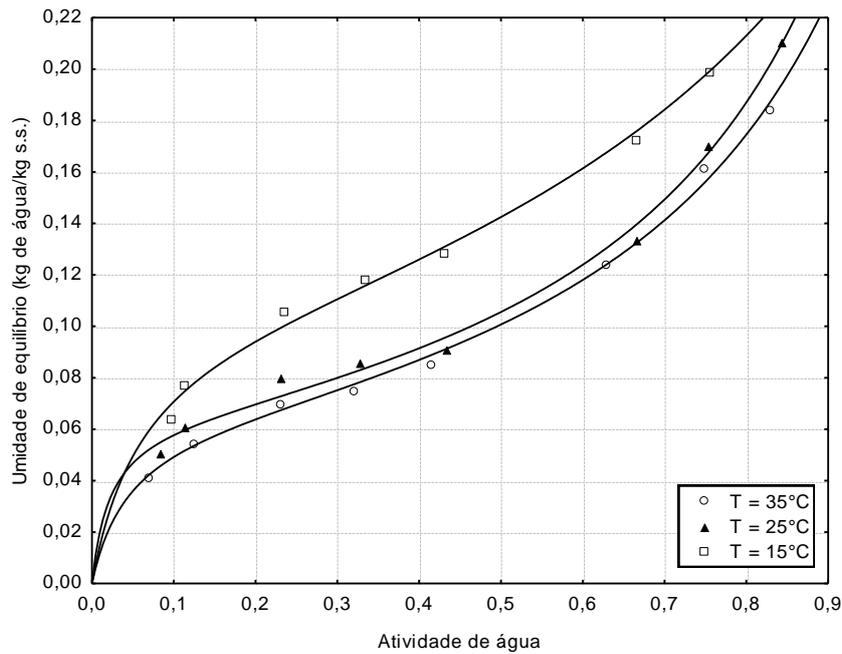


Figura 5.18 – Efeito da temperatura na dessorção de sementes de puxuri em pó

5.4.1 Resultados do modelo GAB ajustado

Na Tabela 5.11 são mostrados os valores das constantes características (X_m , C , K) do modelo GAB, bem como as estatísticas R^2 e DMR, além dos pressupostos estatísticos para a qualidade do ajuste proposto, ou seja, normalidade e independência dos resíduos e aleatoriedade da distribuição dos resíduos. As constantes do modelo são obtidas por meio de um ajuste não linear pelo método dos mínimos quadrados. Os valores de X_m encontrados para as sementes de puxuri a 15, 25 e 35°C são: 10,21; 6,32 e 6,33 % bs, respectivamente. Nesses níveis de umidade, o produto poderia ser conservado por longos períodos (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938).

A faixa de atividade de água correspondente aos valores de X_m (% bs) é: (0 - 10,21) para 15°C; (0 - 6,32) para 25°C e (0 - 6,33) para 35°C, que são as zonas para as quais se têm a região de umidade fortemente adsorvida, onde a água não atua como solvente, comportando-se como parte integrante do sólido. Nesta região, a entalpia de vaporização da água é muito maior do que a da água pura (FENNEMA, 1993).

Tabela 5.11 – Constantes características e pressupostos estatísticos do ajuste do modelo GAB para sementes de puxuri em pó

T (°C)	Xm (% bs)	C	K	R ² (%)	Resíduos			DMR (%)	SE
					N	I	D		
15	10,210	25,3569	0,6706	99,61	S	S	A	1,69	0,0026
25	6,323	56,0604	0,8311	99,37	S	S	A	0,96	0,0017
35	6,327	28,5286	0,8055	99,63	S	S	A	0,38	0,0014

N: normalidade, I: independência, D: distribuição, S: sim, A: aleatória

Os valores do coeficiente de determinação R² (ou variância explicada), do desvio médio relativo, DMR e do erro estimado, SE indicam o excelente ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais deste trabalho. A análise de resíduos mostra que o modelo é preditivo e pode ser usado na estimativa dos parâmetros higroscópicos e no controle da armazenagem de sementes de puxuri.

Na Tabela 5.12 estão indicados os demais parâmetros do modelo GAB, obtidos de um ajuste não linear por mínimos quadrados, pela substituição das Equações 3.24 e 3.25 na Equação 3.23. Os valores de Hm e Hn são determinados pelas Equações 3.26 e 3.27 considerando-se a entalpia de condensação do vapor d'água, Ha, igual a 40,656 kJ/mol, que corresponde ao valor médio entre as temperaturas 15 e 35°C (WINNICK, 1997).

Tabela 5.12 – Parâmetros termodinâmicos do modelo GAB para sementes de puxuri em pó

T (°C)	C ₀	C ₁	K ₀	K ₁	ΔHc (kJ/mol)	ΔHk (kJ/mol)	Hn (kJ/mol)	Hm (kJ/mol)
15	1,223	3,032	0,194	1,240	7,264	2,971	37,685	44,949
25	3,071	2,904	0,222	1,319	7,199	3,270	37,390	44,589
35	6,352	1,499	0,206	1,363	3,841	3,492	37,164	41,005

Os valores de Xm decrescem com a temperatura, conforme constatado por Park *et al.* (1996) e Palipane e Driscoll (1992). Os valores das constantes C e K não apresentam comportamento definido com a temperatura. Os valores para a constante de correção da multicamada K estão na mesma ordem de grandeza dos valores comumente encontrados em trabalhos com biomateriais (MAROULIS, TSAMI, MARINOS-KOURIS, 1988).

Os valores de ΔH_c , que representam a diferença de entalpias entre a monocamada e a multicamada, no processo de dessorção de umidade, variam entre 3,841kJ/mol a 7,264kJ/mol, e como era de se esperar são positivos, devido à forte interação exotérmica do vapor d'água com os sítios de sorção primários nas sementes de puxuri em pó. Eles indicam que existe uma forte ligação entre os sólidos e a camada monomolecular de água, maior que entre a monocamada e a multicamada molecular de umidade. Para as sementes de puxuri deste trabalho, os valores de ΔH_k estão na faixa de 2,971kJ/mol a 3,492kJ/mol.

5.4.2 Resultados do calor isotérico na dessorção de sementes de puxuri em pó

Os valores dos coeficientes angulares das retas (Figura 5.19) permitiram construir o perfil de calor isotérico integral de dessorção, mostrado na Figura 5.20. Observa-se um aumento no valor do calor isotérico de dessorção até um valor máximo de 0,08kg de água/kg de sólido seco (8% em base seca) devido a forte interação entre o sorbato e os sítios de sorção e então decresce com o aumento da umidade de equilíbrio, indicando a existência de locais menos favoráveis e a formação de multicamadas. Comportamento semelhante foi observado por Oliveira *et al.* (2009) e Togrul e Arslan (2007) no estudo da dessorção de microalgas e noz, respectivamente.

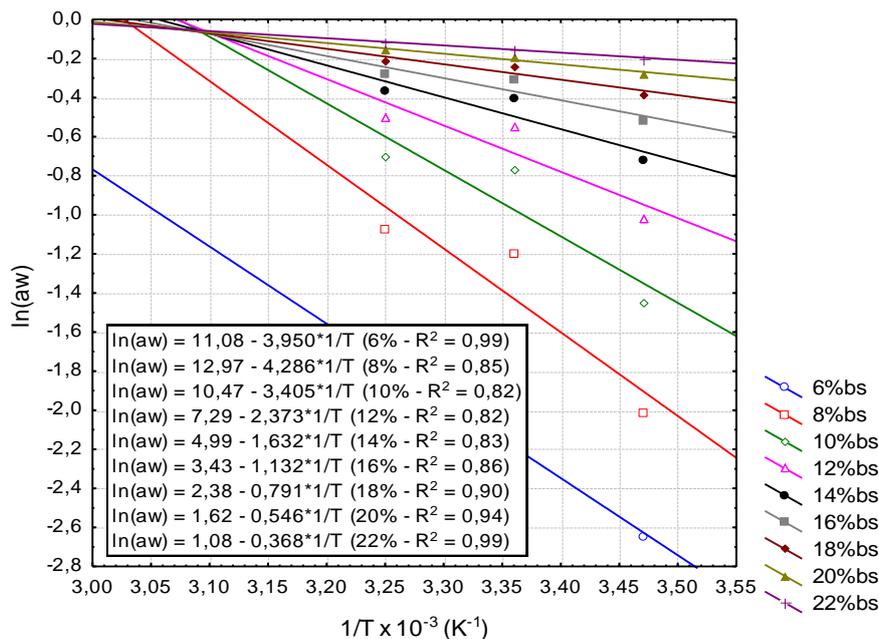


Figura 5.19 – Isósteres obtidos da relação de Clausius-Clapeyron entre a_w e T para sementes de puxuri em pó

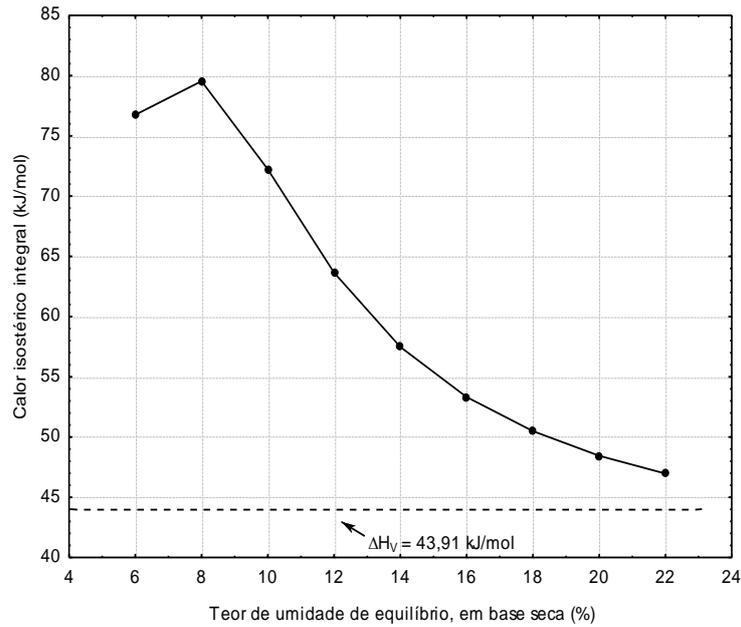


Figura 5.20 – Variação do calor isotérmico integral de dessecção em função do teor de umidade de equilíbrio para sementes de puxuri em pó

5.5 RESULTADOS DA SECAGEM CONVECTIVA DE FOLHAS DE PUXURI EM SECADOR DE BANDEJAS

Os resultados da secagem de folhas de puxuri em secador convectivo de bandejas, com temperatura regulada em 60°C estão demonstrados nas figuras e tabelas apresentadas a seguir.

A Figura 5.21 representa a curva de secagem das folhas de puxuri, na qual o teor de umidade adimensional (Equação 5.7) corresponde à média das umidades das folhas secadas em triplicata.

$$X_r = \frac{X}{X_0} \quad (5.7)$$

Onde:

X_r = teor de umidade adimensional

X = teor de umidade do material em função do tempo

X_0 = teor de umidade do material no tempo $t = 0$

Observa-se que a curva representativa tem comportamento típico de um material que contém grande parte de umidade interna, evidente a partir de 50 minutos de operação (parte não linear da curva). O teor de umidade de equilíbrio adimensional com as condições constantes no secador é atingido em cerca de 230 minutos de operação, e corresponde a 0,063 ou seja, umidade de equilíbrio 0,12kg de água/kg de sólido seco, ou ainda 12% bs (10,2% bu).

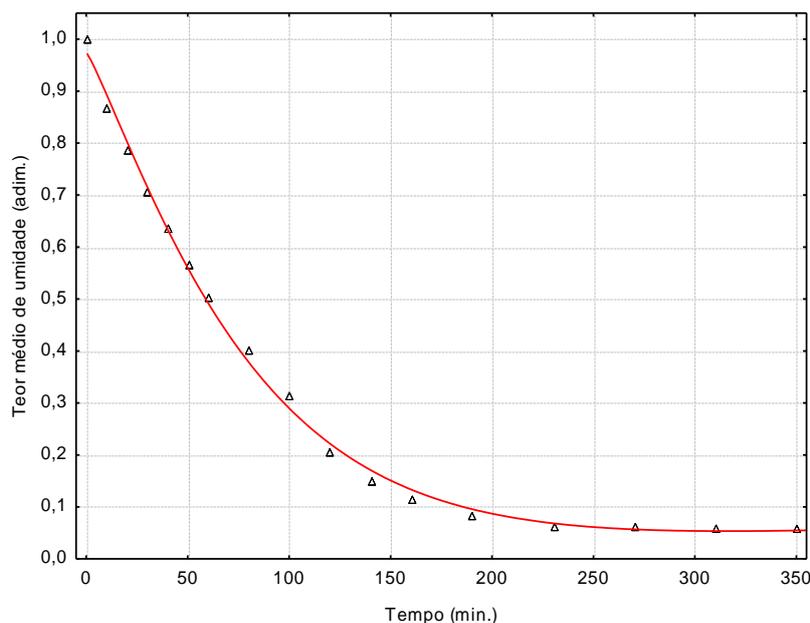


Figura 5.21 – Curva de secagem de folhas de puxuri em secador de bandejas à temperatura de 60°C (● pontos experimentais, — modelo)

Na Tabela 5.13 estão contidas as constantes do modelo que melhor ajustou os pontos experimentais, com base na análise de resíduos e no valor do coeficiente de determinação R^2 . O valor de R^2 indica que cerca de 99,75% das variabilidades experimentais no teor de umidade adimensional (X_r) pode ser explicada pelo modelo proposto de Midilli *et al.* (2002). Pelos valores encontrados de R^2 e os resultados da análise de resíduos constata-se o excelente ajuste do modelo aos pontos experimentais.

Tabela 5.13 – Dados ajustados ao modelo de Midilli *et al.* (2002) para a secagem de folhas a 60°C

T = 60°C	Modelo: $X_r = ae^{-kt^n} + bt$				
	Parâmetros				
	a	k	n	b	R ² (%)
	0,974459	0,006136	1,156705	0,000143	99,75

As Figuras 5.22 e 5.23 representam as curvas de fluxo de secagem em função do tempo e em função do teor de umidade de folhas de puxuri, respectivamente. Na Figura 5.24, observa-se um decréscimo no fluxo de secagem do material, partindo de aproximadamente $0,38\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min.}$ até ser atingida a umidade de equilíbrio, onde o fluxo de secagem praticamente cessa. Comportamento similar é observado na Figura 5.25, na qual o fluxo de secagem decresce até o seu valor mínimo.

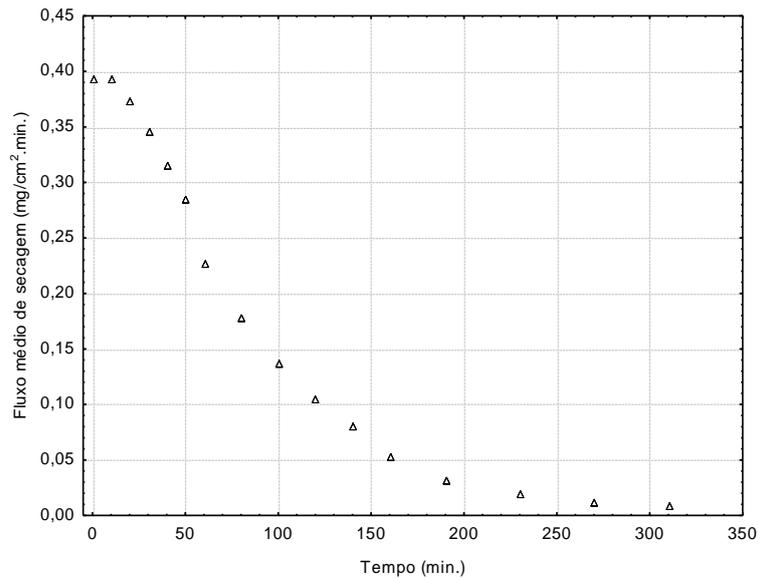


Figura 5.22 – Fluxo de secagem de folhas de puxuri em secador de bandeja a 60°C em função do tempo

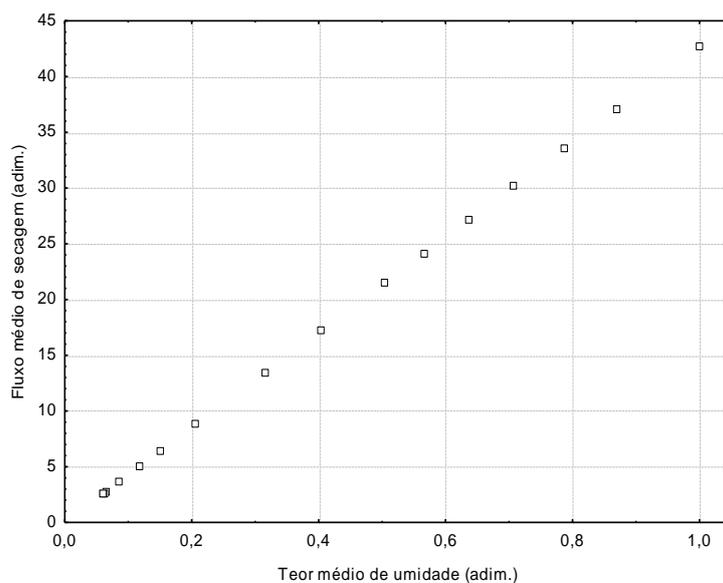


Figura 5.23 – Fluxo médio adimensional de secagem de folhas de puxuri em secador de bandejas a 60°C em função do teor de umidade

A qualidade do modelo proposto para descrever adequadamente a secagem convectiva de folhas de puxuri está baseada na análise dos resíduos e na suposição de normalidade dos mesmos. Verifica-se na Figura 5.24-A que os valores dos resíduos são muito baixos e que têm uma distribuição aleatória em função dos valores preditos pelo modelo, ou seja, são independentes. Pelo exame da Figura 5.24-B verifica-se que a suposição de normalidade dos resíduos é verdadeira.

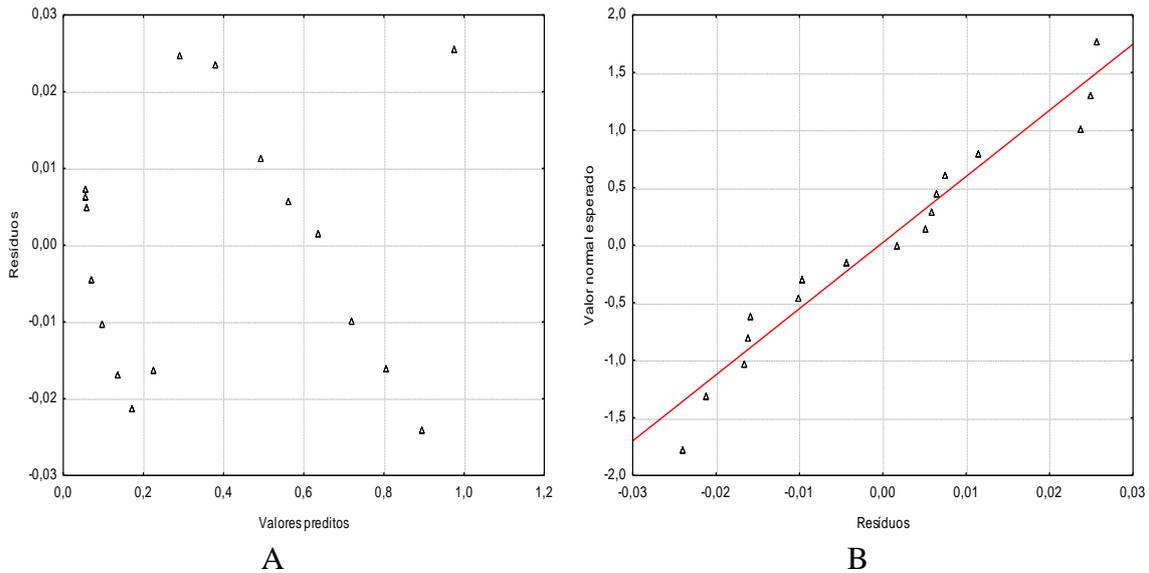


Figura 5.24 – Análise de resíduos: (A) Distribuição; (B) Teste de normalidade

5.6 RESULTADOS DA SECAGEM CONVECTIVA DE SEMENTES DE PUXURI EM SECADOR DE BANDEJAS

As Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 consistem nas curvas de secagem convectiva de sementes inteiras de puxuri em secador de bandejas, nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, respectivamente. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético de dois termos (HENDERSON, 1974). Os parâmetros desse modelo, além do coeficiente de determinação múltipla R^2 , estão descritos na Tabela 5.16, em função da temperatura.

Observa-se que as curvas representativas da secagem de sementes têm comportamento típico de materiais que contêm umidade interna. Nota-se que menores teores de umidade final são alcançados para maiores valores de temperatura: 35,7% bs e 26,28% bu a 50°C (teor de umidade final adimensional igual a 0,51); 29% bs e 22,74 bu a 70°C

(teor de umidade final adimensional igual a 0,36); 26% bs e 20,76% bu a 90°C (teor de umidade final adimensional igual a 0,31).

Os teores finais de umidade alcançados devido a secagem das sementes nas temperaturas 50, 70 e 90°C estão acima das umidades recomendadas para a segura armazenagem de sementes, normalmente abaixo de 10% bu (MEDEIROS, 2001; BRAGANTINI, 2005). No entanto, esses teores poderiam ser alcançados com a continuidade da secagem, pois em nenhuma das corridas experimentais se atingiu o equilíbrio de umidade das sementes com as condições operacionais praticadas neste trabalho.

Analisando-se as curvas de secagem ilustradas nas Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 constata-se que a característica geral da cinética de secagem das sementes de puxuri é de um processo controlado por condições internas.

Os valores bem próximos da unidade encontrados para o coeficiente de determinação R^2 e o resultado da análise de resíduos, conforme indicado na Tabela 5.16, demonstram o excelente ajuste do modelo proposto aos dados de X_r versus t , dando, portanto, total confiabilidade às curvas de fluxo de secagem obtidas por derivação dos dados das curvas de secagem experimentais (Figuras 5.28, 5.29 e 5.30), para cada uma das temperaturas ensaiadas.

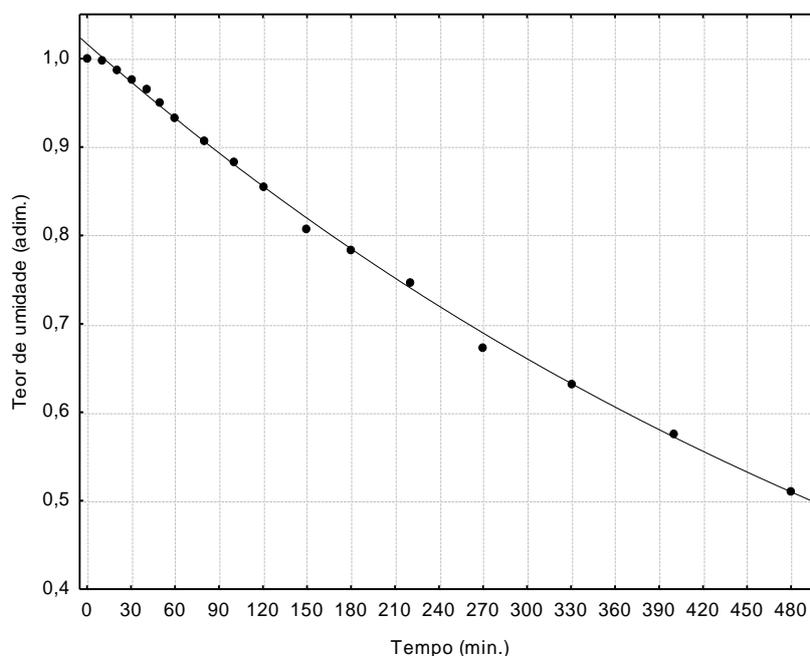


Figura 5.25 – Curva de secagem de sementes de puxuri a 50°C (● pontos experimentais, — modelo)

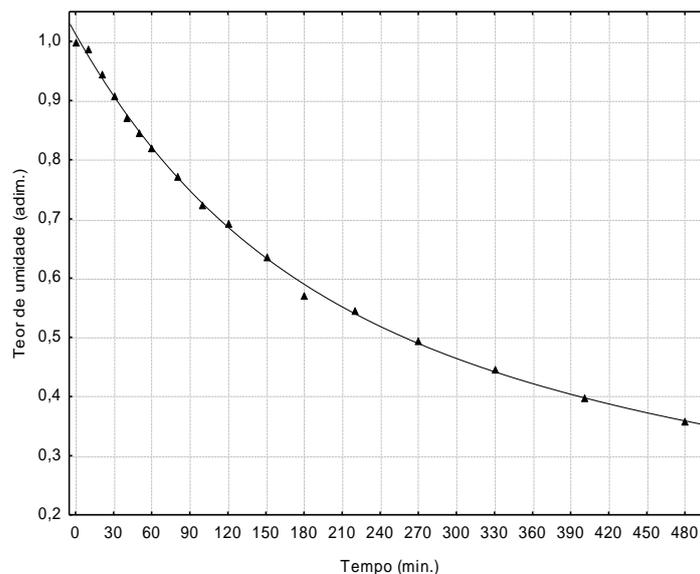


Figura 5.26 – Curva de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 70°C (• pontos experimentais, — modelo)

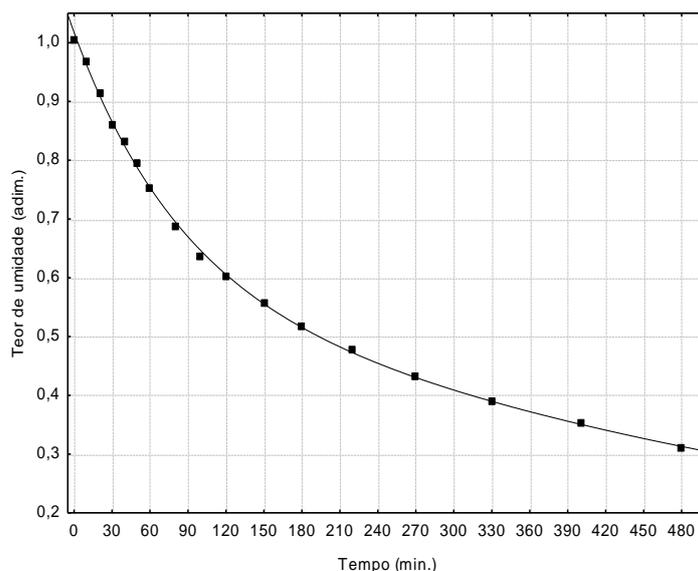


Figura 5.27 – Curva de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 90°C (• pontos experimentais, — modelo)

Tabela 5.14 – Parâmetros de ajuste do modelo Dois Termos (Henderson, 1974) para a secagem de sementes em diferentes valores de temperatura

T (°C)	Modelo Dois Termos: $X_r = a \cdot \exp^{-k_1 t} + b \cdot \exp^{-k_2 t}$				
	Parâmetros				
	a	b	K ₁	K ₂	R ² (%)
50	0,508423	0,508425	0,001410	0,001461	99,79
70	0,539009	0,472593	0,000941	0,006949	99,88
90	0,598809	0,416777	0,001352	0,012164	99,93

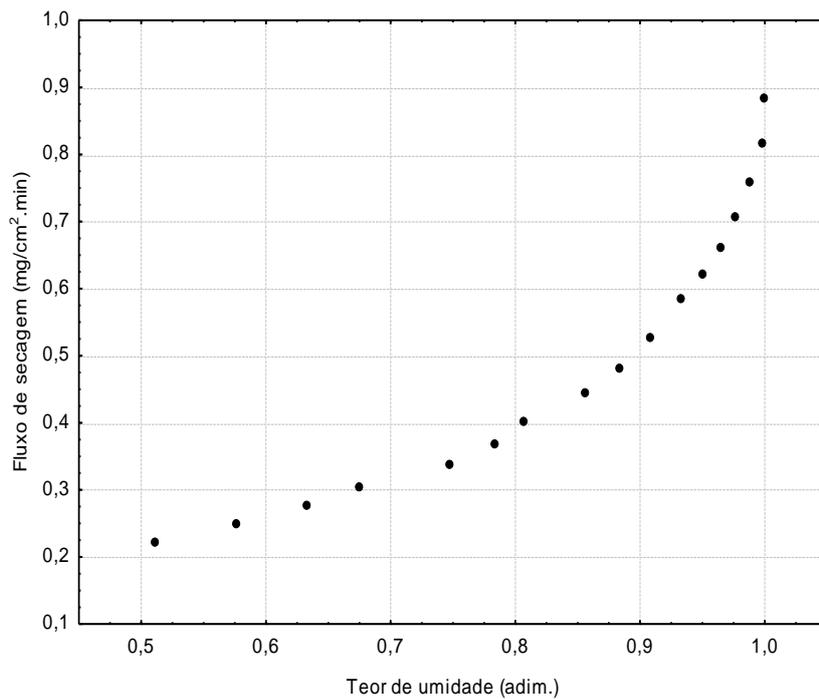


Figura 5.28 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade, secadas em secador de bandejas a 50°C

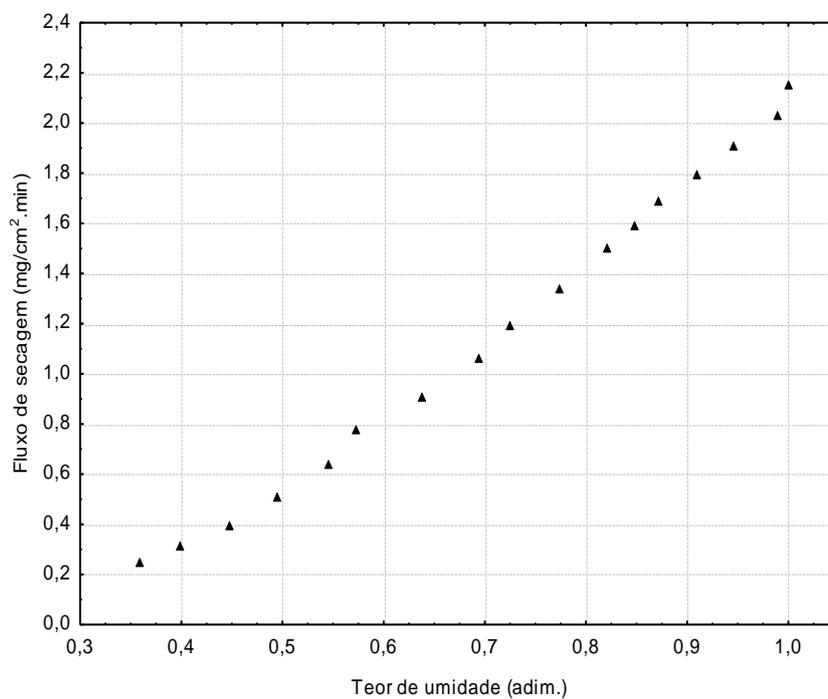


Figura 5.29 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade, secadas em secador de bandejas a 70°C

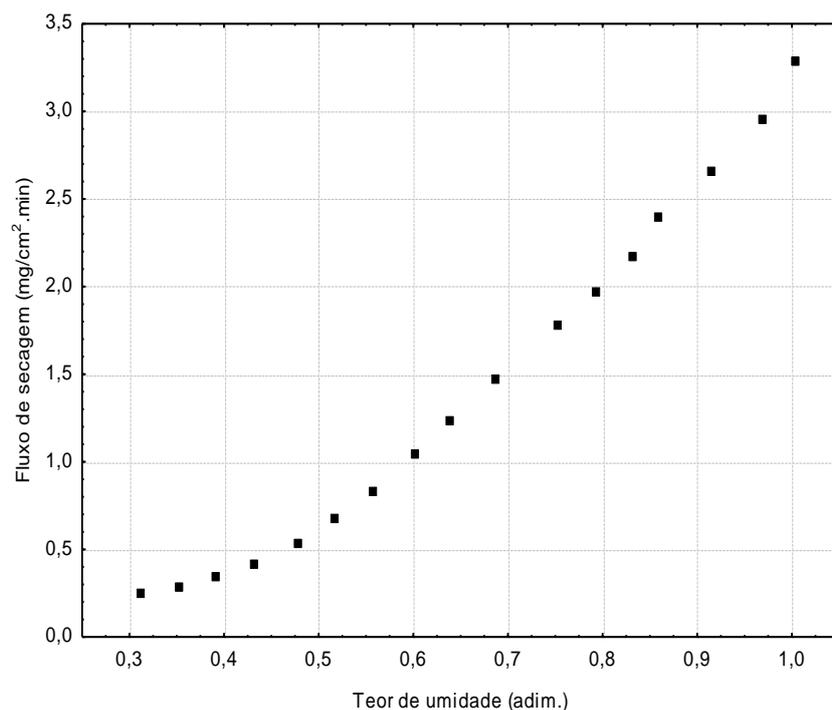


Figura 5.30 – Curva de fluxo de secagem de sementes de puxuri em função do teor de umidade secadas, em secador de bandejas a 90°C

Na Figura 5.31 comparam-se os fluxos de secagem adimensional de sementes de puxuri nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, respectivamente, em função do teor de umidade médio adimensional.

A Figura 5.32 ilustra a comparação entre os fluxos de secagem (mg/cm².min.) em função da temperatura. Verifica-se que quanto maior a temperatura de secagem, o fluxo de perda de umidade das sementes de puxuri é maior, sendo atingido o valor mínimo do teor de umidade médio adimensional 0,39 que corresponde ao valor médio de 0,3065kg de água/kg de sólido seco (30,65% bs).

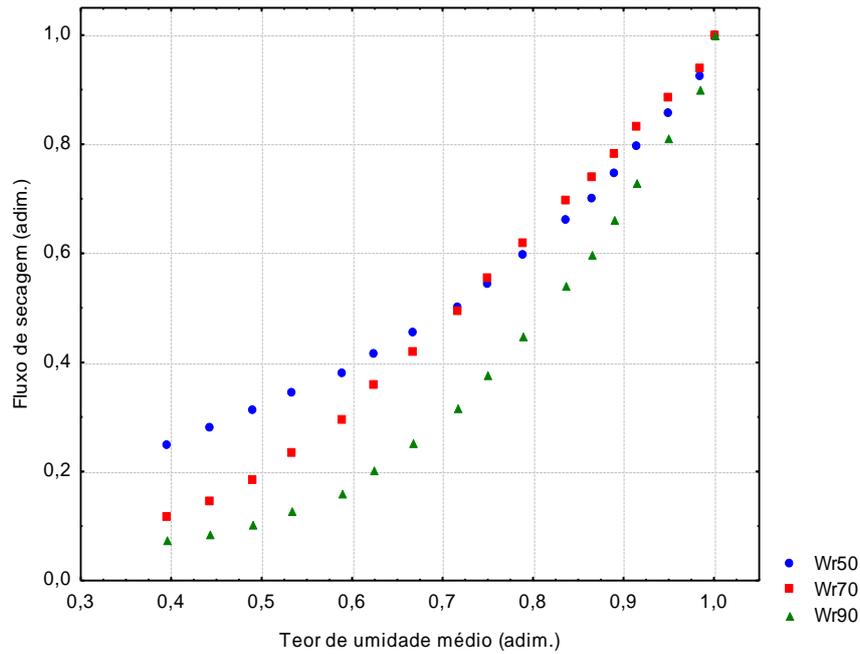


Figura 5.31 – Curvas de fluxo de secagem adimensionais de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do teor de umidade médio

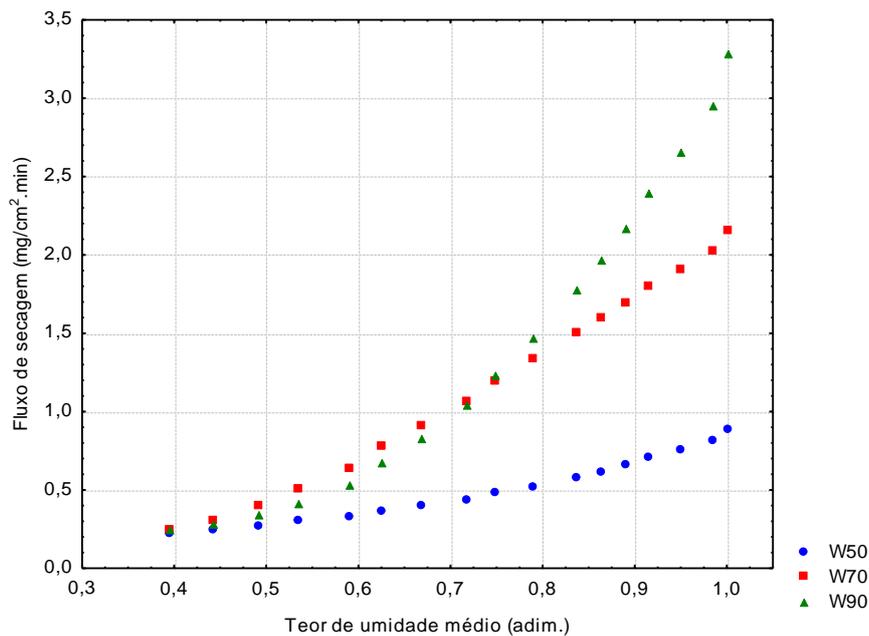


Figura 5.32 – Curvas de fluxo de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do teor de umidade médio

Nas Figuras 5.33 e 5.34 faz-se a comparação entre os fluxos de secagem ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}.$) e fluxo de secagem adimensional em função do tempo, respectivamente. Nota-se pelo exame da Figura 5.35 que o fluxo de secagem é diretamente proporcional a

temperatura. No comportamento da curva de fluxo de secagem da Figura 5.36, os fluxos adimensionais são inversamente proporcionais à temperatura de secagem, isso se deve ao fato que na expressão para o cálculo de W_r os denominadores, W_0 , são maiores, quanto maior for a temperatura.

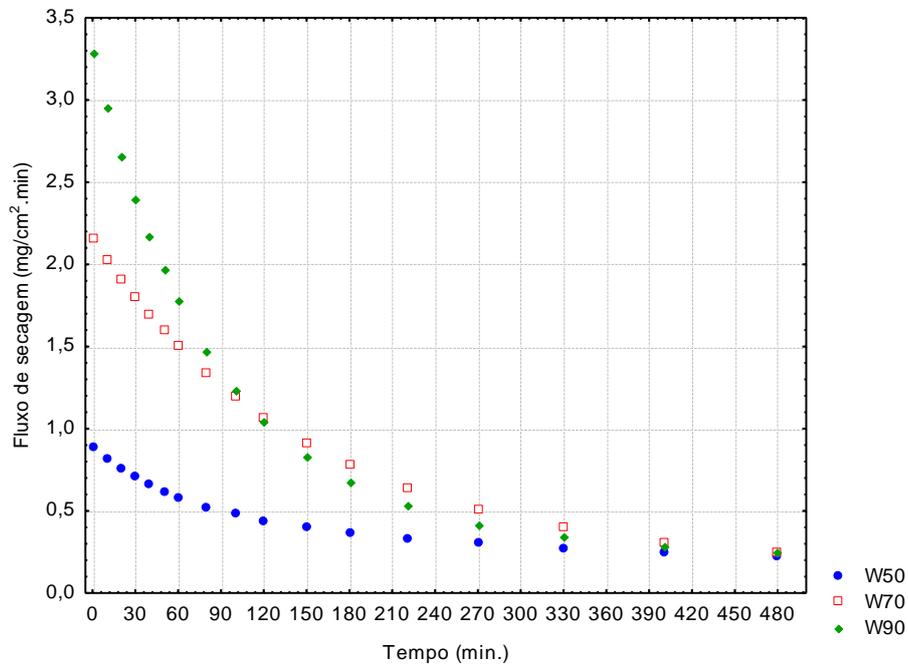


Figura 5.33 – Curvas de fluxo de secagem de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C

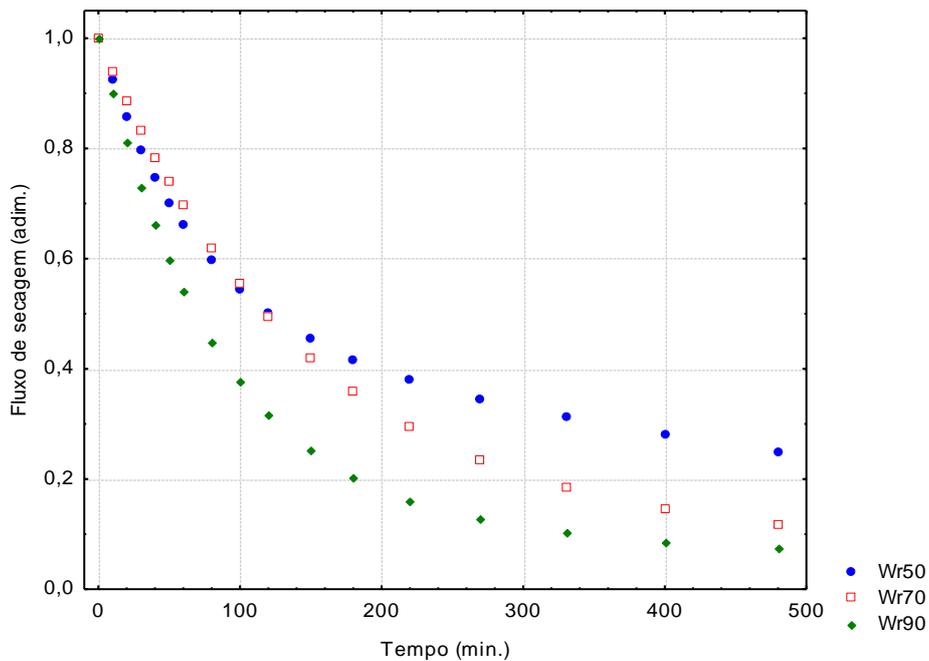


Figura 5.34 – Curvas de fluxo de secagem adimensionais de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C em função do tempo

A qualidade do modelo de Dois Termos (HENDERSON, 1974) para descrever adequadamente a secagem convectiva de sementes de puxuri tem como base a análise dos resíduos e a suposição de normalidade dos mesmos.

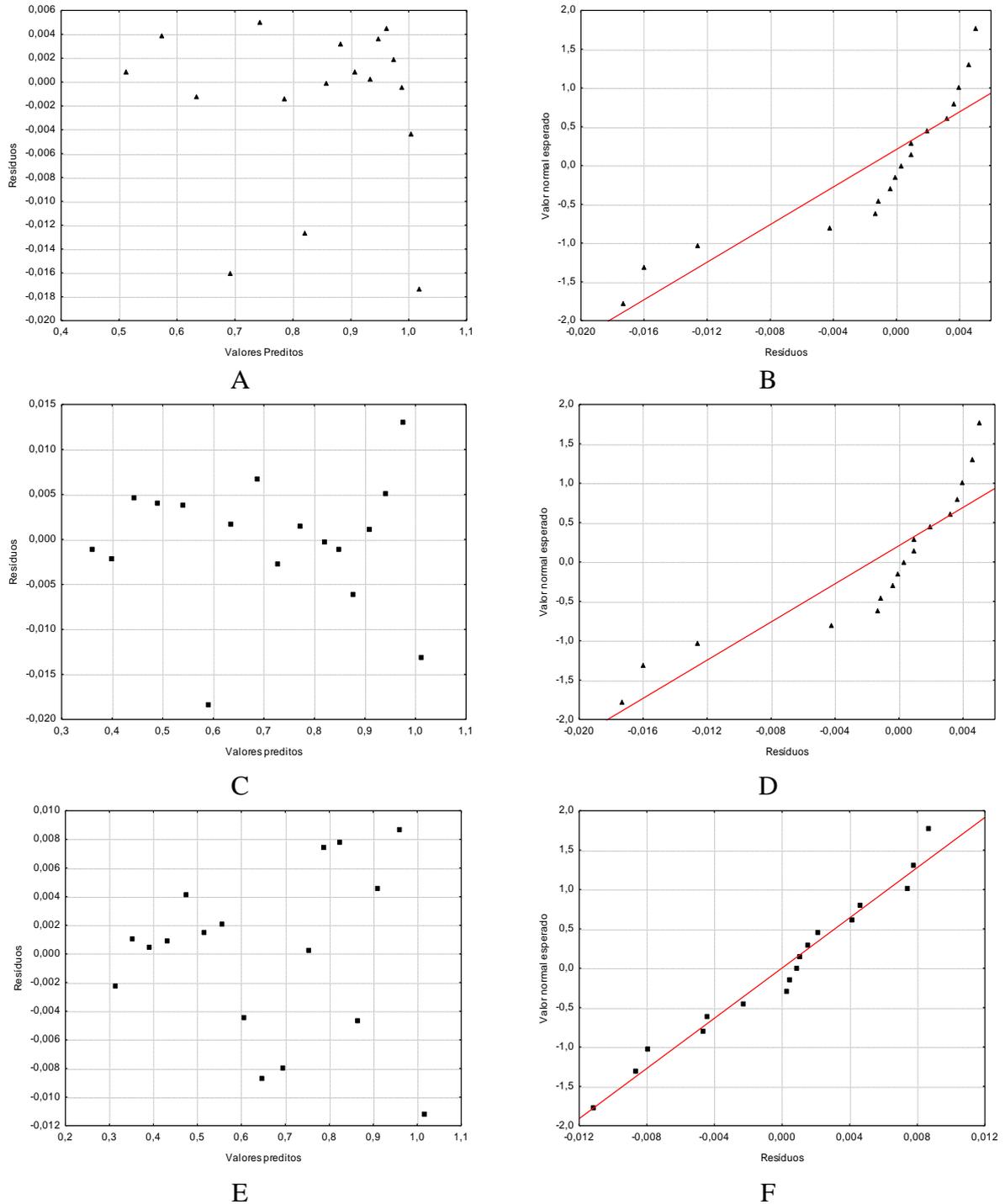


Figura 5.35 – Análise de resíduos: A, C e E: distribuição de resíduos a 50, 70 e 90°C, respectivamente; B, D e F: teste de normalidade dos resíduos a 50, 70 e 90°C, respectivamente

Verifica-se na Figura 5.35 – A, C, E que os valores dos resíduos são muito baixos e que têm uma distribuição aleatória em função dos valores preditos pelo modelo, ou seja, são independentes destes. Pelo exame da Figura 5.35 – B, D, F verifica-se que os resíduos possuem uma distribuição de probabilidade normal, o que está de acordo com os pressupostos estatísticos para a qualidade do modelo de regressão (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2009).

5.7 RESULTADOS DO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS E RAMOS DE PUXURI

5.7.1 Teor de umidade do material

Na Tabela 5.15 constam os resultados dos teores de umidade das folhas e ramos de puxuri utilizados na extração de seu óleo essencial, expressos em base seca e base úmida. O teor de umidade médio e respectivo desvio padrão foram: $13,77 \pm 0,15$; $14,74 \pm 0,25$; $12,11 \pm 0,12$; $12,84 \pm 0,19$ para ramos e folhas, em base seca e úmida, respectivamente.

Tabela 5.15 – Teores de umidade de ramos e folhas de puxuri

Amostra	Massa Úmida (g)		Massa Seca (g)		Teor de Umidade (%)			
	Folha	Ramos	Folha	Ramos	Base Seca		Base Úmida	
					Folha	Ramos	Folha	Ramos
A1	6,7585	11,6903	5,8833	10,2868	14,8760	13,6437	12,9496	12,0057
A2	7,8965	10,6553	6,8803	9,3569	14,7697	13,8764	12,8689	12,1855
A3	6,9593	9,6747	6,0641	8,4938	14,7623	13,9031	12,8634	12,2061
A4	6,1704	11,080	5,3674	9,7555	14,9607	13,5769	13,0137	11,9540
A5	7,4034	9,5403	6,4763	8,3792	14,3153	13,8569	12,5226	12,1736

5.7.2 Rendimento em óleo

Na Tabela 5.16 são mostrados os resultados do processo de extração de óleo essencial de puxuri de ramos e folhas, com 5 repetições, com o rendimento expresso em porcentagem em base úmida. O rendimento médio e respectivo desvio padrão foram: $2,45 \pm 0,15$ e $5,16 \pm 0,92$ para ramos e folhas, respectivamente.

Os rendimentos médios em óleo essencial, obtidos das sementes, ramos e folhas de puxuri, em porcentagem em base úmida, foram: rendimento médio e desvio-padrão de sementes: $2,47 \pm 0,72$. Obtidos conforme planejamento experimental de Box-Behnken, em 15 ensaios experimentais, com a amplitude: rendimento mínimo de 1,24 e rendimento máximo 3,55. Rendimento médio e desvio-padrão de ramos: $2,45 \pm 0,15$. Rendimento médio e desvio-padrão de folhas: $5,16 \pm 0,92$.

Tabela 5.16 – Rendimento em óleo essencial extraído por arraste com vapor de folhas e de ramos finos de puxuri

Massa de óleo extraído (g)		Rendimento em óleo (% bu)	
Folha	Ramos	Folha	Ramos
15,4598	7,3737	5,15	2,46
20,1245	7,1352	6,71	2,38
13,0352	6,7858	4,35	2,26
14,9070	7,5391	4,97	2,51
13,8882	7,9636	4,63	2,65

bu = base úmida

Os teores médios de safrol contido no óleo essencial, extraído das sementes, ramos e folhas de puxuri, em porcentagem, foram: teor de safrol médio e desvio-padrão de sementes: $62,49 \pm 2,62$. Obtidos conforme planejamento de Box-Behnken em 15 corridas, com a amplitude: teor percentual mínimo de 59,76 e teor percentual máximo de 69,95. Os teores de safrol médios obtidos de ramos e folhas de puxuri, em 5 repetições, foram: $39,73 \pm 6,40$ (mínimo 31,96% e máximo 51,11%) e $38,76 \pm 6,02$ (mínimo 33,74% e máximo 46,69%), respectivamente.

Observa-se uma equivalência entre os rendimentos obtidos de sementes e de ramos de puxuri, mas um nítido aumento no rendimento de óleo essencial obtido de folhas, praticamente o dobro dos demais. Quanto ao teor do componente majoritário (safrol) constata-se uma equivalência entre os teores médios contidos no óleo essencial de ramos e folhas, mas muito menores em comparação aos teores médios de safrol contidos no óleo essencial obtido de sementes.

As maiores concentrações de safrol no óleo essencial de sementes de puxuri, cerca de 60% maior do que as encontradas no óleo essencial de ramos e folhas, não invalidam sua utilização como matéria prima para obtenção de óleo essencial rico em safrol, devido a não dependência de sazonalidade e produção em escala industrial das sementes. Quanto ao menor teor de safrol, é possível aumentar sua concentração por meio

de operações de fracionamento em colunas empacotadas (de recheio) nas quais os componentes do óleo mais voláteis saem no topo e a concentração de safrol aumenta no produto de fundo da coluna.

5.8 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E DA ANÁLISE QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI

5.8.1 Caracterização física do óleo essencial de puxuri

5.8.1.1 Viscosidade cinemática (ν)

O resultado das análises de viscosidade cinemática do óleo essencial de sementes de puxuri está na Tabela 5.17, conforme metodologia apropriada descrita anteriormente:

Tabela 5.17 – Dados da análise da viscosidade do óleo essencial de puxuri

Tempo (s)	Fator de Correção (s)	Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)
170,29	0,09	30	2,553
153,75	0,12	35	2,298
139,15	0,14	40	2,085
126,99	0,16	45	1,902

Segundo Fox e McDonald (2001), a temperatura exerce forte influência sobre a viscosidade de líquidos. Tal dependência pode ser expressada pela Equação 5.8:

$$\nu = \alpha e^{\frac{\beta}{T - \gamma}} \quad (5.8)$$

Onde ν corresponde à viscosidade cinemática do líquido, em centistokes (cSt), T é a temperatura absoluta (K) e os termos α , β e γ são as constantes de regressão da Equação 5.8, determinadas pelo método dos mínimos quadrados, com o auxílio do software *STATISTICA 7.0®*, análise de regressão não-linear. As constantes e estatísticas da análise da viscosidade do óleo de puxuri encontram-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Constantes e estatísticas da Equação 5.8

Constantes do modelo	Valores
α	0,127858
β	412,1896
γ	165,4802
R^2	0,9999

Na Tabela 5.19 constam os valores experimentais e preditos para a viscosidade cinemática do óleo essencial de sementes puxuri e os resíduos gerados pela aplicação do cálculo da viscosidade por meio do modelo proposto (Equação 5.8). Constatase que, dentro do domínio experimental o modelo é preditivo, pelos baixos valores dos resíduos e pelo comportamento da curva do modelo, (linha contínua em vermelho) que passa por todos os pontos experimentais, conforme se visualiza na Figura 5.36. Além disso, o valor do coeficiente de determinação R^2 , dado da Tabela 5.19, indica que 99,99% das variabilidades experimentais são explicados pela equação de regressão (Equação 5.8).

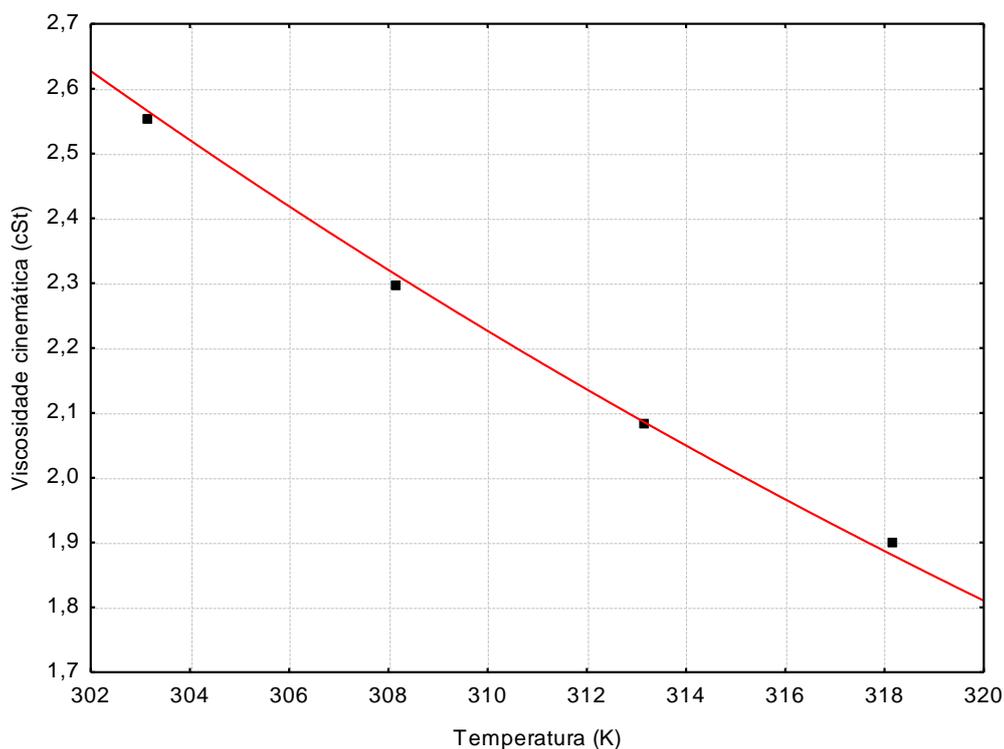


Figura 5.36 – Ajuste do modelo proposto para a viscosidade do óleo de sementes de puxuri

Tabela 5.19 – Viscosidades observadas e previstas do óleo de puxuri

T (°C)	T (K)	ν^* (cSt)	ν^{**} (cSt)	Resíduos
30	303,15	2,553	2,5528	0,0002
35	308,15	2,298	2,9886	-0,0006
40	313,15	2,085	2,0843	0,0007
45	318,15	1,902	1,9023	-0,0003

*valores observados experimentalmente

**valores previstos pelo modelo (Equação 5.7)

5.8.1.2 Massa específica, parâmetros de cor e índice de refração

Na Tabela 5.20 constam os resultados das demais propriedades físicas do óleo essencial de sementes de puxuri a 25°C.

Tabela 5.20 – Propriedades físicas do óleo essencial de puxuri

Propriedade	Valor médio \pm desvio padrão
Massa específica	1,0262 \pm 0,020
Parâmetros de cor:	
L*	41,28 \pm 0,495
a*	-0,985 \pm 0,106
b*	9,92 \pm 0,014
Índice de refração	1,5143 \pm 0,0006

L* é a luminosidade; a* corresponde à faixa do espectro de luz que vai do verde até o vermelho; b* é a faixa do espectro de luz que vai do amarelo até o azul (Sistema CIEL*a*b*)

A definição de cor baseada nos valores (triestímulo) representadas pelas coordenadas X, Y e Z apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas para os estudos visando diferenciar duas cores. O sistema CIELAB converte estes valores num espaço uniforme de cor para as coordenadas L*, a*, b* (Figura 5.37).

Este sólido de cor fornece informações tanto sobre a cromaticidade quanto sobre a luminosidade da amostra, e reproduz bem a experiência visual. De fato, os valores dos estímulos segundo X, Y e Z são transformados em valores que são agora representados nos eixos igualmente ortogonais; L*, eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço cor desde o preto ao branco; a* o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos; e por fim o eixo b*, que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo valores, positivos (MACHADO *et al.*, 1997).

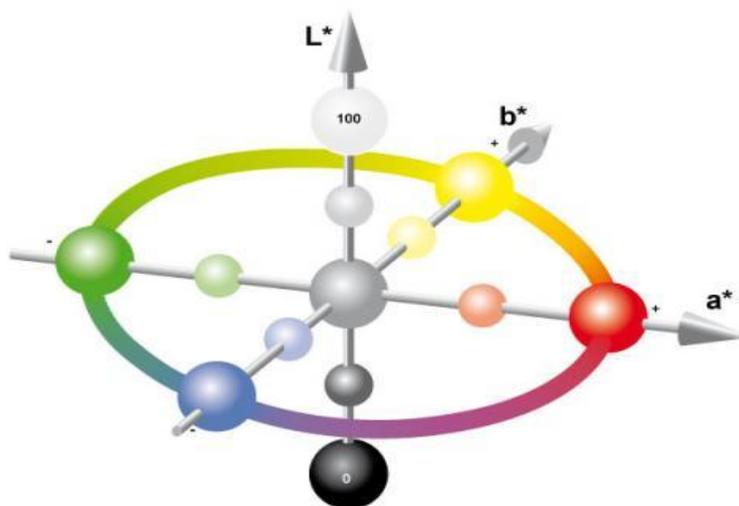


Figura 5.37 – Sólido de Hunter & Harold (1987) – Sistema CIE L*a*b

Os eixos a^* e b^* interceptam-se por ângulos retos na origem (0,0), correspondentes ao ponto acromático (Figura 5.38). A direção perpendicular ao eixo negro-branco é uma indicação da tonalidade e a distância para este eixo é indicação da intensidade da cor ou saturação.

De acordo com os dados dos parâmetros de cor medidos experimentalmente, apresentados na Tabela 5.20 e conforme as coordenadas da Figura 5.37, o óleo essencial de sementes de puxuri tende a apresentar uma coloração amarelo claro, como pode ser visto, anteriormente, na Figura 4.27. Para efeitos comparativos, na Tabela 5.21 estão apresentadas as características relativas à densidade, índice de refração e cor do óleo essencial de espécies de lauráceas, cujos valores são muito semelhantes aos valores obtidos para o puxuri neste trabalho.

Tabela 5.21 – Características físicas de óleos essenciais de lauráceas encontrados na literatura

Nome Científico (Nome vulgar)	Local de Extração	Densidade	Índice de Refração	Cor
<i>Aniba canelilla</i> (Casca-preciosa)	Óleo retirado da madeira e da casca	1,122g/cm ³	1,506 a 25°C	Incolor a Amarelo-avermelhada
<i>Aniba roseaodora</i> (Pau-rosa)	Óleo retirado da madeira	0,889g/cm ³	1,462 a 20°C	Incolor a amarelo claro
<i>Licaria puchury-major</i> (Puxuri)	Óleo retirado das sementes	1,041g/cm ³	1,502 a 25°C	Amarelo claro

(Fonte: PASTORE JÚNIOR *et al.*, 2007)

5.8.2 Análise química do óleo essencial de puxuri

Nas Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24 constam as proporções, em porcentagem, dos constituintes químicos majoritários presentes no óleo essencial de sementes de puxuri. Na Tabela 5.22 são mostrados os teores percentuais dos constituintes químicos obtidos por meio dos experimentos estatisticamente planejados, conforme Box-Behnken (1960).

Com relação ao componente principal, o safrol, verifica-se uma amplitude de 59,76% (valor mínimo – corrida 14) a 69,95% (valor máximo – corrida 2), sendo a concentração média de safrol e o desvio padrão iguais a $62,465\% \pm 2,637\%$, respectivamente.

O teor mínimo e máximo do componente principal, extraído de partes aéreas da planta, indicados na Tabela 5.23, são, respectivamente, 31,96% e 51,11% para ramos (média e desvio padrão: $40,24\% \pm 7,01\%$) e de 33,34% e 46,69% para folhas (média e desvio padrão: $39,76\% \pm 6,15\%$).

Maiores teores de safrol (média e desvio padrão: $70,393\% \pm 0,768\%$) foram encontrados nas sementes inteiras secadas a 50, 60 e 70°C e posteriormente moídas e submetidas à extração por arraste com vapor, conforme dados da Tabela 5.24. O valor médio encontrado para o teor de safrol da Tabela 5.24 equivale ao valor da corrida 2 (valor máximo) conforme os dados da Tabela 5.22. Ressalta-se que a granulometria e o teor de umidade das sementes moídas e o tempo de extração do óleo obtido conforme a Tabela 5.24, foram praticamente os mesmos do planejamento experimental para se obter a resposta da corrida 2.

Os valores obtidos neste trabalho, tanto de rendimento em óleo essencial quanto na quantidade de safrol podem ser considerados satisfatórios para uma exploração comercial e serem considerados competitivos quando comparados com os valores apresentados por outras espécies de plantas produtoras de safrol, como a pimenta longa (*Piper spidinervum*) e a canela sassafrás (*Ocotea pretiosa*), no caso do Brasil e a cânfora (*Cinnamomum camphora*), na Ásia. A grande vantagem do puxuri está na sua versatilidade de produção de óleo em quase todas as partes consideradas da planta, excetuando-se as raízes, considerada assim por não se ter encontrado na literatura nenhuma referência à utilização dessa parte da planta.

Como já discutido, a massa de óleo extraído das folhas proporcionou quase que o dobro de rendimento em óleo essencial em relação às outras partes analisadas da plan-

ta, dessa forma, pode-se inferir que esse rendimento pode proporcionar teores de safrol comparáveis e até superiores àqueles encontrado na pimenta longa, na canela sassafrás e na cânfora. Outra vantagem é que a colheita da matéria-prima não implica destruição da planta (pode-se planejar a produção de óleo considerando-se a época de produção de sementes e, principalmente, a época de poda das árvores), e ainda, até as folhas caídas podem ser utilizadas para a produção de óleo essencial, conforme supõem os produtores da região de Borba, por causa do interesse demonstrado pelos compradores desse tipo de material.

As Figuras 5.38, 5.39 e 5.40 são cromatogramas típicos obtidos na análise química das amostras de óleo essencial de puxuri, para os componentes majoritários do óleo.

Tabela 5.22 – Componentes majoritários do óleo essencial de sementes de puxuri obtido por arraste com vapor das 15 corridas experimentais analisados por CG/MS

Componente	Amostras (%)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
β-Pineno	1,535	2,705	0,625	1,050	0,727	0,672	1,109	1,123	0,500	0,117	1,088	0,870	0,798	1,502	0,286
1,8-Cineol	18,081	17,835	13,273	16,598	14,291	18,653	17,254	19,365	17,655	15,974	20,228	20,573	18,308	18,360	18,275
α-Terpineol	5,730	5,473	5,269	5,254	6,035	5,915	4,869	5,370	6,438	6,241	5,365	5,494	5,253	5,242	5,117
Safrol	60,921	69,949	62,734	60,877	62,524	61,559	62,202	60,458	63,863	66,230	60,393	61,413	63,048	59,760	61,359
Eugenol	7,450	5,429	8,302	6,963	5,616	6,040	7,758	7,541	5,828	6,123	6,955	6,815	6,562	7,043	6,349

Tabela 5.23 – Componentes majoritários do óleo essencial das partes aéreas (ramos finos e folhas) de puxuri extraído por arraste com vapor e analisado por CG/MS

Componente	Amostras (%)									
	Ramos					Folhas				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
β-Pineno	3,318	0,149	0,440	1,081	0,959	4,590	4,601	4,160	4,160	1,816
1,8-Cineol	21,282	13,931	9,760	12,388	11,386	13,061	20,871	13,242	19,267	17,658
α-Terpineol	4,764	4,7000	2,489	4,159	3,693	6,401	5,220	6,367	5,417	5,388
Safrol	31,957	40,735	51,105	40,263	37,117	46,689	33,849	46,091	35,344	36,829
Eugenol	2,821	31,549	26,092	33,387	34,165	4,673	3,748	4,630	3,470	3,851

Tabela 5.24 – Componentes do óleo essencial de puxuri analisado por CG/MS extraído de sementes inteiras após terem sido secadas e moídas

Componente	Temperatura de secagem		
	50°C	70°C	90°C
β-Pineno	1,723	2,351	1,767
1,8-Cineol	13,195	12,651	13,450
α-Terpineol	2,793	2,886	3,413
Safrol	70,473	71,121	69,589
Eugenol	5,510	5,390	6,337

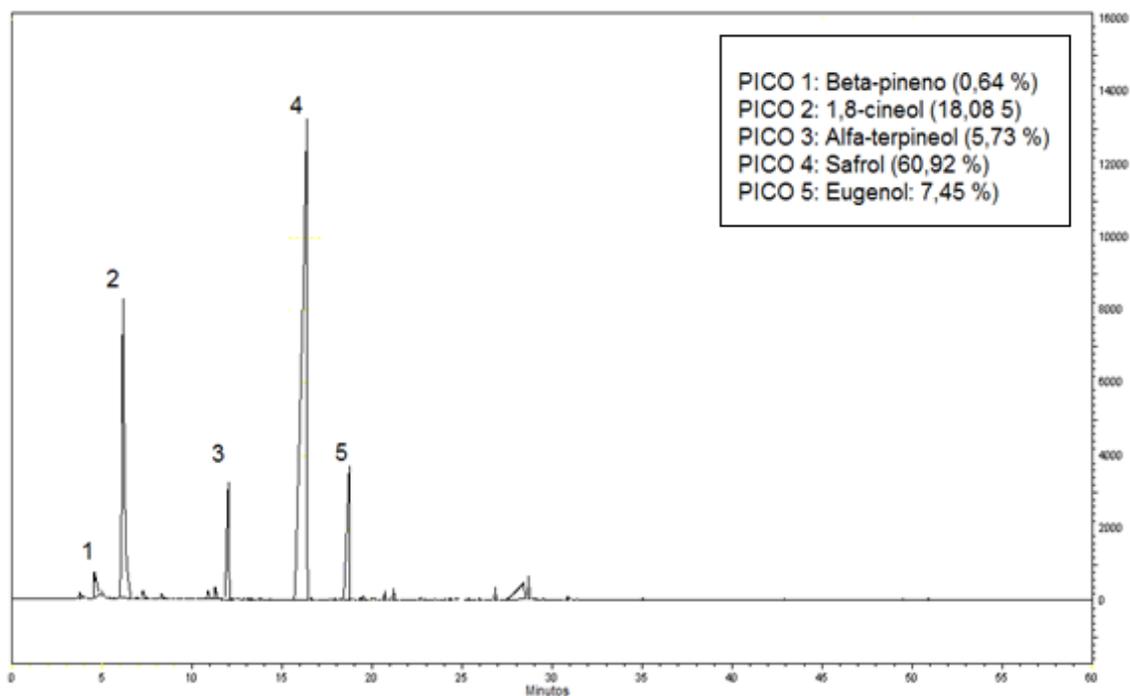


Figura 5.38 – Cromatograma do óleo essencial de sementes de puxuri extraído por arraste com vapor (Tabela 5.22, corrida 1)

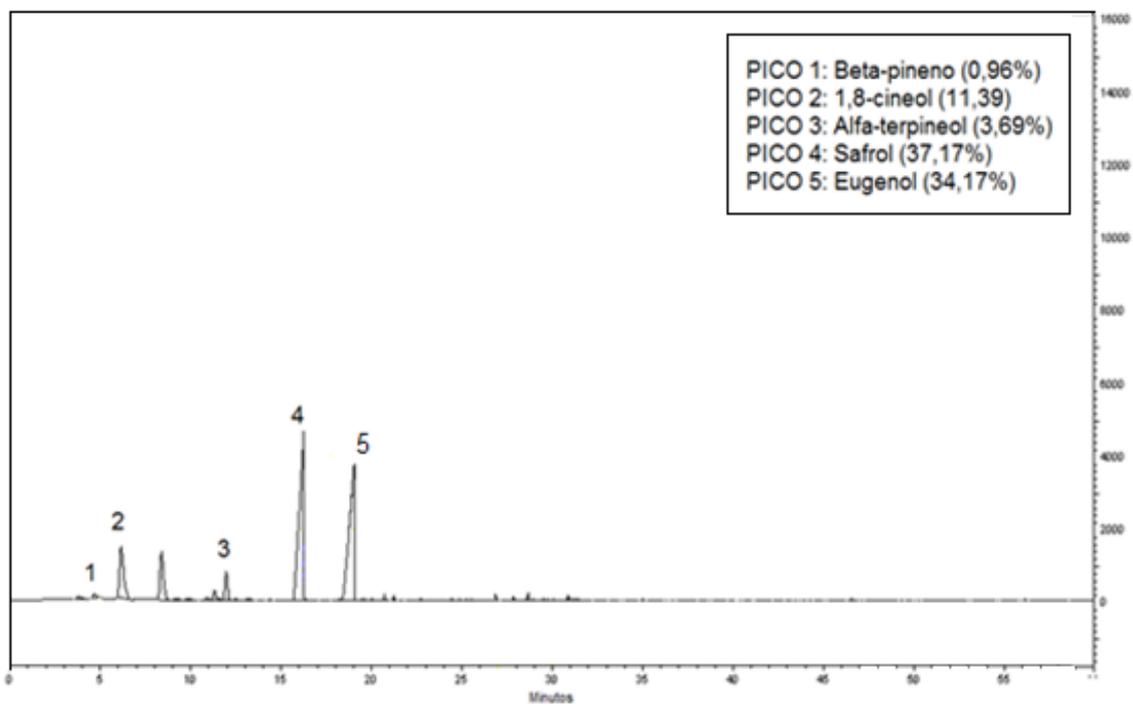


Figura 5.39 – Cromatograma do óleo essencial de ramos finos de puxuri extraído por arraste com vapor (Tabela 5.23, corrida 5)

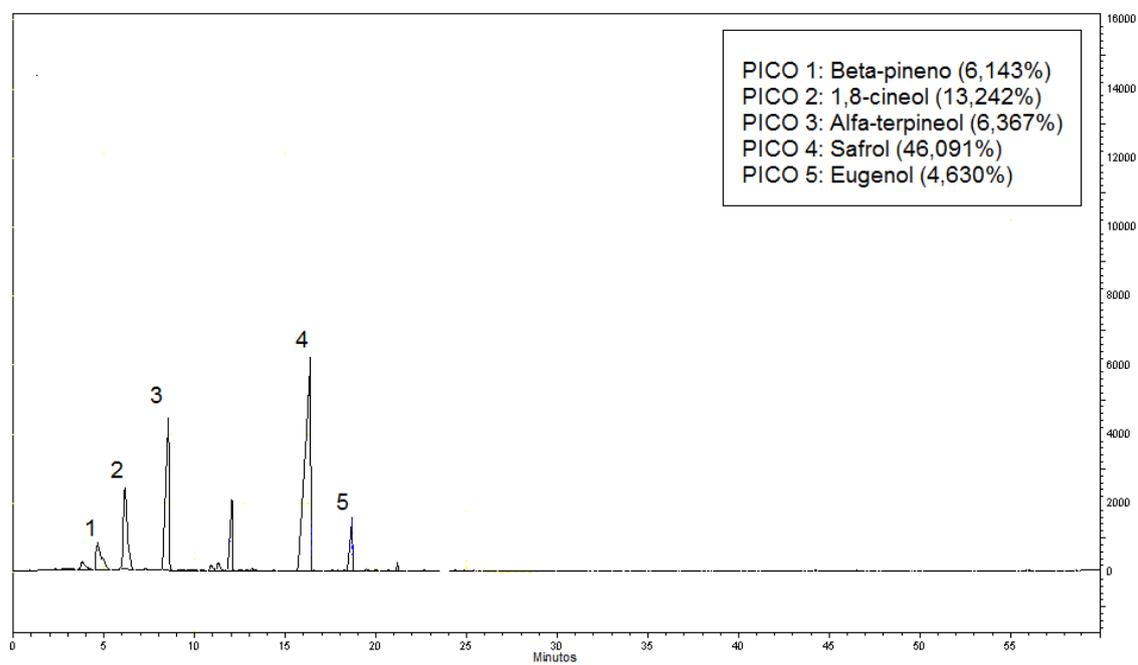


Figura 5.40 – Cromatograma do óleo essencial de folhas de puxuri extraído por arraste com vapor (Tabela 5.24, corrida 3)

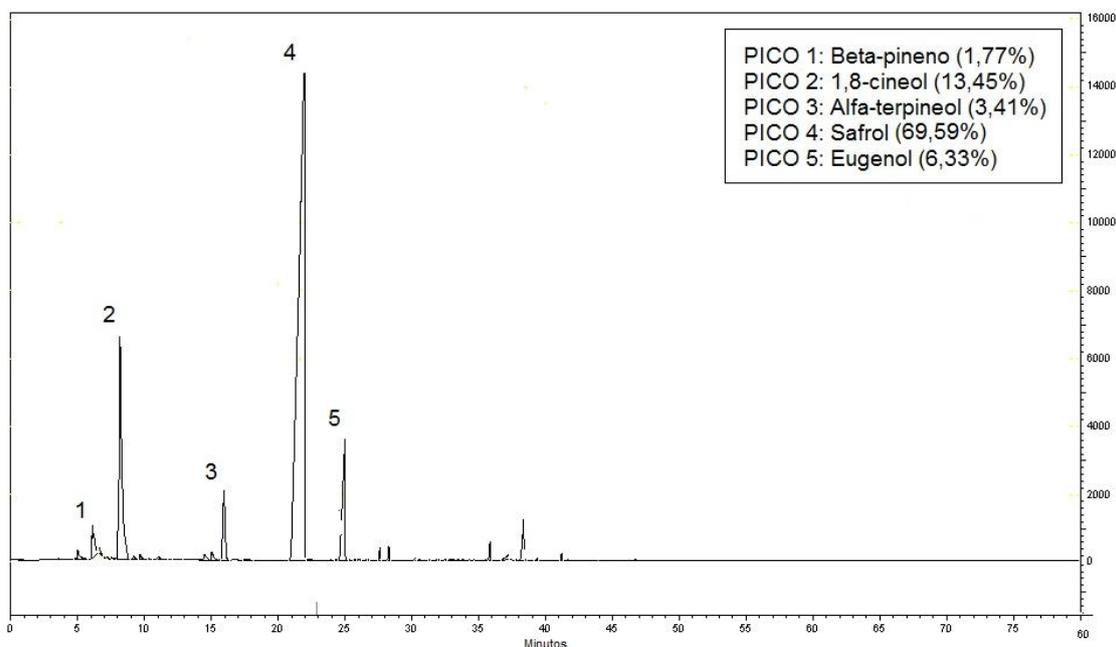


Figura 5.41 – Cromatograma do óleo essencial de sementes de puxuri secadas em secador de bandejas a 90°C e extraído por arraste com vapor e água (Tabela 5.24)

5.9 RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CITOTÓXICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PUXURI FRENTE AO TESTE DE AÇÃO HEMOLÍTICA

O óleo essencial de puxuri, tanto das sementes quanto das folhas e ramos finos não apresentou ação hemolítica, visto que não foi observada a formação de hemólise em nenhuma concentração de óleo testada, permanecendo límpida a solução difusora, após a centrifugação, ou seja, as hemácias permaneceram íntegras no fundo de cada poço, com a formação de um precipitado, sem que tenha havido a lise das células, em outras palavras, não foi verificada a difusão de hemoglobinas.

No teste qualitativo (colorimétrico) foi possível observar a hemoglobina (Hb) difundida com o meio em baixas concentrações para os óleos essenciais das folhas, ramos finos e sementes, na mesma concentração. Verifica-se que em nenhuma situação ocorreu o fenômeno da hemólise, visto que não houve a formação da coloração vermelha intensa, característica da difusão de hemoglobina no meio (Figura 5.42).

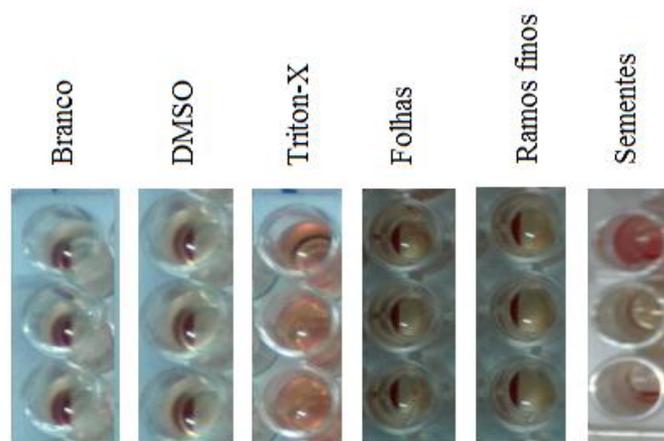


Figura 5.42 – Resultados do teste de toxicidade frente à atividade hemolítica
(Foto: Gilmara Bastos)

Resultados semelhantes foram alcançados por Graça (2010) usando como material de estudo, extrato aquoso de folhas e galhos de puxuri.

5.10 RESULTADOS DA UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE PUXURI POR ARRASTE COM VAPOR NA FABRICAÇÃO DE SABÃO

5.10.1 Rendimento do resíduo gorduroso de puxuri

A gordura de puxuri obtida por meio de extração apresentou rendimento de 10,5%, dos 142,82g iniciais, conseguiu-se extrair 15g.

Os valores dos índices (saponificação, iodo, peróxido e de acidez) que devem ser levados em consideração na produção de sabão, representativos para cada matéria-prima graxa utilizada, estão apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 – Valores dos índices de saponificação, iodo e acidez das matérias graxas utilizadas na produção do sabão

Material	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Índice de iodo	Índice de peróxido (meqg/kg)	Índice de acidez (mgNaOH/g)
Puxuri	217,59	12,245	0,6	2,456
Babaçu	219,58	14,26	0,00	0,092
Óleo residual	186	11,905		

Os valores dos índices de acidez e de peróxido mostrados na tabela, que servem de parâmetros para avaliar o grau de oxidação dos óleos, indicam que as substâncias envolvidas no processo apresentam bom estado de conservação. Estes valores são compatíveis com aqueles encontrados na literatura para essas substâncias.

5.10.2 Características do produto final

Conforme as análises realizadas, em termos de alcalinidade livre o produto apresentou um teor de 0,00675%, e porcentagens de 0,024% e 0,016% de insolúveis em álcool e em água, respectivamente. O sabão apresentou um valor de pH igual a 10, considerado um valor aceitável para este tipo de produto. A Figura 5.43 mostra o sabão produzido como resultado da mistura das três matérias-primas consideradas no ensaio: resíduos da extração do óleo essencial de puxuri, por arraste com vapor; óleo de babaçu e óleo residual de frituras.



Figura 5.43 – Amostra do sabão produzido com a mistura do material graxo do resíduo da extração do óleo essencial de puxuri, óleo de babaçu e óleo residual de fritura (Foto: Monique Matias)

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Algumas conclusões sobre o estudo experimental, realizado com base em ensaios estatisticamente planejados, acerca da otimização do processo de extração do óleo essencial das sementes e das partes aéreas de puxuri [*Licaria puchury-major* (Mart.), Kosterm.], estão assim sumarizadas:

- Os equipamentos e protótipos experimentais de caracterização, secagem convectiva e de extração utilizados no desenvolvimento deste trabalho, se mostraram adequados e com instrumentação apropriada para o fornecimento de propriedades necessárias e suficientes à caracterização física e química da matéria prima e à análise do processo de secagem e extração do óleo essencial de sementes e de partes aéreas de puxuri, proporcionando excelente reprodutibilidade dos dados, evidenciada por meio dos ensaios em repetições necessárias à condução do planejamento estatístico.
- As técnicas estatísticas de planejamento fatorial, metodologia de superfícies de resposta e função desejabilidade, se mostraram ferramentas bastante úteis, pois permitiram a verificação das influências das variáveis do processo de secagem e de extração de óleo essencial de forma sistemática e a determinação da melhor condição operacional.
- As sementes e folhas de puxuri não possuem teor de umidade superficial apreciável e sua cinética de secagem convectiva em leito fixo pode ser avaliada por meio dos modelos não lineares: Dois Termos (HENDERSON, 1974) para sementes e Midilli *et al.* (2002) com folhas.
- As variações observadas para as respostas rendimento em óleo essencial (RD) e teor final de safrol (SAF), na extração de óleo das sementes de puxuri, podem ser descritas adequadamente por modelos polinomiais, em função das variáveis operacionais de entrada codificadas: teor de umidade (X_1), tempo de extração (X_2) e granulometria das sementes (X_3) e por suas interações, estatisticamente significativas para as respostas, com uma confiança de 90%:

- O valor calculado para a função desejabilidade global foi 0,91853; considerado aceitável e excelente, proporcionando uma estimativa do ponto ótimo de operação para as variáveis de entrada: teor de umidade inicial das sementes igual a 31,46% em base úmida, tempo de extração 240min. e granulometria 1,61mm; obtendo-se nesse ponto as respostas: rendimento em óleo essencial 3,07% e teor de safrol 64,69%.
- Os dados experimentais obtidos na dessorção de sementes de puxuri na faixa de 15 a 35°C ajustaram-se muito bem ao modelo tri-paramétrico de GAB, tornando possível analisar seu comportamento higroscópico e estimar propriedades termodinâmicas de interesse.
- O calor isostérico integral de dessorção situa-se na faixa de 46,97kJ/mol a 79,54kJ/mol, para umidades das sementes de puxuri em pó variando de 6% a 22%, em base seca. Constata-se que o conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes decresce com o aumento de temperatura no intervalo de 15 a 35°C para cada valor de atividade de água constante e o teor de umidade na monocamada decresce com o aumento da temperatura, variando de 6,32% a 10,21%, em base seca. O modelo de GAB pode ser usado para representar adequadamente as relações entre a atividade de água e o conteúdo de umidade das sementes de puxuri.
- Para a manutenção da qualidade e armazenamento seguro das sementes de puxuri, as mesmas devem ser acondicionadas em ambientes com umidade máxima de 50%, entre 25 e 35°C.
- O óleo extraído das sementes, folhas e dos ramos finos de puxuri apresentaram baixa toxicidade frente ao teste de hemólise, medida pelo teste qualitativo que mostrou uma baixa difusão da hemoglobina no meio difusor, revelada pela fraca coloração avermelhada desse meio.
- O resíduo sólido da extração de óleo de puxuri por arraste com vapor mostrou-se plenamente satisfatório em uma combinação com óleo de babaçu e óleo residual de fritura como matéria-prima saponificável para a formulação de sabão a frio, com base em características específicas tais como boa formação de espuma, baixa alcalinidade, odor, cor e aparência agradáveis.
- As informações obtidas neste trabalho podem ser usadas para avaliar a eficiência de processos similares sob as mesmas condições operacionais, ou promover metodicamente as mudanças nas condições do processo, movendo em direção do

ótimo com a finalidade de predizer o rendimento da extração de óleo essencial por arraste com vapor e teor de safrol finais em sementes de puxuri.

6.2 SUGESTÕES

Visando ampliar o conhecimento referente à otimização do processo de extração do óleo essencial de puxuri, seguindo a mesma linha de estudos utilizadas neste trabalho, sugerem-se os seguintes pontos de interesse:

- Estudar a fisiologia das sementes de puxuri para identificar seus componentes intrínsecos;
- Estudar mais acuradamente a anatomia das sementes de puxuri usando microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a secagem e a extração de óleo de sementes *in natura* sem sofrer moqueamento;
- Utilizar outro sistema de secagem para as sementes, folhas e ramos finos como, por exemplo, a secagem solar eólica do tipo *green house* e avaliar o efeito desses procedimentos no teor de safrol;
- Avaliar o poder antioxidante do óleo essencial de puxuri;
- Avaliar o uso do óleo essencial de puxuri em produtos no segmento industrial de cosméticos e de higiene pessoal;

REFERÊNCIAS

ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumaria. Disponível em:

<http://www.abihpec.org.br/dadosdomercado_panorama_setor.php>. Acessado em 30 agosto de 2009.

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL. 2007.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VOLLAZ, P. E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1547- 1549, 1986.

ALÍCIO, C. L. Fragilidade osmótica de eritrócitos humanos expostos a extrato bruto aquoso de *Baccharis* Sp. Artigo eletrônico. Disponível em: <<http://www.artigonal.com>>. Acesso em: 07 maio de 2011.

ALMEIDA, A.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F.; SILVA, L. F. H. Avaliação da cinética de secagem em frutos de acerola. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 6, n.1, 2006.

ALMEIDA, A. C.; SOBRINHO, E. M.; PINHO, L. de.; SOUZA, P. N. S.; MARTINS, E. R.; DUARTE, E. R.; SANTOS, O. H.; BRANDI, I. V.; CANGUSSU, A. S.; COSTA, J. P. R. Toxicidade aguda dos extratos hidroalcoólicos das folhas de alecrim-pimenta, aroeira e barbatimão e do farelo da casca de pequi administrados por via intraperitoneal. **Ciência Rural**, Santa Maria, 4. p, 2009. On Line, ISSN0103-8478.

ALMEIDA, R. N.; NAVARRO, D. S.; BARBOSA-FILHO, J. M. Plants with central analgesic activity. **Phytomedicine**, 8: 310-322. 2001.

ALONSO, L. F. T. **Algoritmos de seleção e dimensionamento de secadores**. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola, Campinas: FEA/UNICAMP, 2001.

ALVES, E. N. **Red Blood Cell (RBC) – Teste de Hemólise: uma alternativa ao Teste de Draize-Irritação Ocular na avaliação do poder tóxico de produtos cosméticos no controle de qualidade**. Rio de Janeiro, 2003, 89 p. Dissertação (Mestrado), IN-CQS/FIOCRUZ, Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Rio de Janeiro, 2003.

AMARAL, F. M. M.; RIBEIRO, M. N. S.; BARBOSA-FILHO, J. M.; REIS, A. S.; NASCIMENTO, F. R. F.; MACEDO, R. O. Plants and chemical constituents with giardicidal activity. **Revista Brasileira Farmacognosia**, Paraná, v. 16, (Supl.) p. 696-720, 2006.

ANDRADE, E. H.; GUIMARÃES, E. F.; MAIA, J. G. S. **Variabilidade química em óleos essenciais de espécies de Piper da Amazônia**. Belém: FEQ/UFPA, 2009.

APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 475-477, 1990.

ARGYROPOULOS, D.; MÜLLER, J. Effect of convective drying on quality of lemon balm (*Melissa officinalis* L.). 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11), **Procedia Food Science**, v.1, p. 1932-1939, 2011.

ASCARI, J. **Estudo Químico e Bioatividades de *Baccharis uncinella* DC.** 2007. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C.W.P.; DEVILLA, I. A. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 3, p. 183-193, 2007.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 107–113, 2002.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p. 179-190, 2004.

AYROSA, A M. I. B.; PITOMBO, R. N. M. Comportamento higroscópico da carne bovina cozida liofilizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 16, n. 1, p. 12-17, 1996.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.

BAKKER, M. E.; GERRITSEN, A. F.; SCHAAF, P. J. W. Leaf anatomy of *Cinnamomum* Schaeffer (Lauraceae) with special reference to oil and mucilage cells. **Blumea** 37: 1-30. 1992.

BANDONI, A. L.; CZEPAK, M. P. **Os recursos vegetais aromáticos no Brasil: seu aproveitamento industrial para produção de aromas e sabores.** Vitória: EDUFES, 2008.

BANDONI, A. L. (Ed.) **Los recursos vegetales aromáticos em Latinoamérica: su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores.** 2. ed, Buenos Aires: CYTED – Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2002. 416 p.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of foods.** New York: Chapman & Hall., 1996.

BARBOSA-FILHO, J. M.; NASCIMENTO-JÚNIOR, F. A.; TOMAZ, A. C. A, ATHAYDE-FILHO, P. F, SILVA, M. S, CUNHA, E. V. L.; SOUZA, M. F. V.; BATISTA, L. M.; DINIZ, M. F. F. M. 2007. Natural products with antileprotic activity. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 17: 141-148, 2007.

BARBOSA-FILHO, J. M.; CUNHA, R. M.; DIAS, C. S.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; SILVA, M. S.; CUNHA E. V. L.; MACHADO, M. I. L.; CRAVEIRO, A. A.; MEDEIROS, I. A. GC-MS. Analysis and cardiovascular activity of the essential oil of *Ocotea duckei*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, p. 37- 41, 2008.

BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. **Xampus.** Química Nova na Escola. n. 2, p. 3-6, 1995.

BARITAU, O.; RICHARD, H.; TOUCHE, J.; DERSBESY, M. Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil. Part I. Basil, (*Ocimum basilicum* L). **Flavour Fragrance Journal**, v. 7, p. 227-71, 1992.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. The utilization of safrole, principal chemical constituent of sassafras oil, in the synthesis of compounds actives in the arachidonic acid cascade: anti-inflammatory, analgesic and antithrombotic. **Química Nova**, 22(5): 744 - 759. 1999.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Campinas: Editora da UNICAMP, 2010.

BARROSO, G. M.; GUIMARÃES, E. F.; ICHASO, C. L. F.; COSTA, C. G.; PEIXOTO, L. **Sistemática das Angiospermas do Brasil**. v. I. 1a ed. São Paulo: EDUSP, 255 p. 1978.

BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados**, São Carlos: UFSCar, São Carlos, p. 293-302, 1998.

BELGHIT, A.; KOUHILA, M; BOUTALEB, B. C. Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatics plants. **Energy and Management**, v. 41, n. 12, pp. 1303-1321, 2000.

BELTRÃO, J. F. A arte de curar em tempo de cólera...ou o uso da homeopatia durante o flagelo – Grão-Pará, século XIX. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência**, v. 18, p. 17-38, 1997.

BELTRÃO, J. F. **Cólera, flagelo da Belém do Grão-Pará**. Tese de doutoramento, Campinas, Departamento de História do Instituto de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). 1999.

BELTRÃO, J. F. **A arte de curar dos profissionais de saúde popular em tempo de cólera: Grão-Pará do século XIX**. História, Ciências, Saúde - Manguinhos, v. VI (suplemento), p. 833-66, set., 2000.

BERMUDEZ, J. A. Z. **Indústria farmacêutica, estado e sociedade**. São Paulo: Hucitec, p. 204, 1995.

BEZERRA, J. L.; COSTA, G. C.; LOPES, T. C.; CARVALHO, I. C. D. S.; PATRÍCIO, F. J.; SOUSA, S. M.; AMARAL, F. M. M.; REBELO, J. M. M.; GUERRA, R. N. M.; RIBEIRO, M.N. S.; NASCIMENTO, F. R. F. Avaliação da atividade leishmanicida in vitro de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 16 (Supl.): 631-637, 2006.

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

BONASTRE. **The Volatile Oils**. II. Berl. Jahrb. d. Pharm., New York, v. 37, n. 160, 1825.

- BOTTERWERCK, A. A. M.; VERHAGEN, H.; GOLDBOHN, R. A.; KLEINJANS, J.; BRANDT, P. A. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. **Food Chemical Toxicology**, 38: 599-605, 2000.
- BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Three level design for the study of quantitative variables, **Technometrics**, v. 2, 455-475, 1960.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: Wiley, 1987.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: Wiley, 1978.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. 2nd ed., New Jersey: Wiley, 2005.
- BRAGA, N. P.; CREMASCO, M. A.; VALLE, R. C. C. R. The effects of fixed-bed drying on the yield and composition of essential oil from long pepper (*Piper hispidinervium* C. DC.) leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 22, 257-262, 2005.
- BRAGANTINI, C. B. **Alguns Aspectos do Armazenamento de Sementes e Grãos de Feijão**. (Documentos 187), Embrapa, Santo Antônio de Goiás, GO, ISSN 1678-9644, 2005.
- BRANDÃO, R.; LARA, F. S.; PAGLIOSA, L. B.; SOARES, F. A.; ROCHA, J. B. T.; NOGUEIRA, C. W.; FARINA, M. Hemolytic effects of sodium selenite and mercuric chloride in human blood. **Drug Chem Toxicol**, v. 28, p. 397-407, 2005.
- BRASIL. Resolução nº 01, de 13 de junho de 1988 - Dispõe sobre normas de pesquisa em saúde. Brasília: Conselho Nacional de Saúde, Ministério da Saúde, 1988.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada no. 48 de 16 de março de 2004. Aprova o regulamento técnico de medicamentos fitoterápicos junto ao Sistema Nacional de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da União, Poder Executivo, DF, Brasília, 18 mar. 2004.
- BRUNAUER, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 365 p.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada. Dispõe sobre o registro de medicamentos fitoterápicos. Diário Oficial da União. Resolução nº. 14, de 31 de março de 2010. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 20 dez 2013.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Medicamentos fitoterápicos: definição. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/fitoterapicos/definicao.htm>. Acesso em: 12 de agosto de 2013.
- BRISKIN, D. P. Medicinal plants and phytomedicines. Linking plant biochemistry and physiology to human health. **Plant Physiology**, v. 124, p. 507-514, 2000.

- BRITO, A. S. **Manual de ensaios toxicológicos in vivo**. Campinas: Unicamp, 1994. 122 p.
- BROD, F. P. R. **Avaliação de um secador vibro-fluidizado**. 2003. 361p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2003.
- BROD, F. P. R.; ALONSO, L. F. T.; PARK, K. J. Secagem de produtos agrícolas. In: SEMEAGRI – SEMANA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA DA UNICAMP, 11., 1999, Campinas. **Apostila...** Campinas: Agrológica, 1999. 122 p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. M. **Drying and storage of grains and oil seeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 450 p
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multi molecular layers. **Journal American Chemical Society**, n. 60, 309-319. 1938.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; TELLER, E. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemical Society**. n. 62, v. 7, p. 1723-1732, 1940.
- BRUNETON, J. **Elementos de fitoquímica y de farmacognosia**. 1. ed. Editorial ACRIBIA S.A. Zaragoza, España, 1991. 594 p.
- BUCHANAN, B. B., GRUISSEN, W., JONES, R. L. Biochemistry & Molecular Biology of Plants. American Society of Plant Physiologists. Rockville, Maryland, USA. pp.1251-1268, 2000.
- BUDAVARI, S. **Merck Index**. 11 ed. New Jersey: Merck & Co. 1989.
- BUKATSCH, F. 1972. Bemerkungen zur Doppelfärbung Astrablau-Safranin. **Mikrokosmos**, 61:255, 1972.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Livraria Nobel S. A. 1991. 154p.
- BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Unicamp: Departamento de Engenharia Mecânica (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica), (Apostila), 2005. 87 p.
- BUVAT, R. **Ontogeny cell differentiation and structural of vascular plants**. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- CÁCERES, A. **Plantas de uso medicinal en Guatemala**. Guatemala: Editorial Universitária, 1996.
- CAETANO, G. S.; SOUZA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Higroscopicidade de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 4, p. 437-445, 2012.
- CALOW, P. Marine and estuarine invertebrate toxicity tests. In: HOFFMAN, D. *et al.* Handbook in cytotoxicology. **Oxford: Blackwell Scientific Publication**, v. 1. p. 1-5, 1993.

- CALLADO, C. H.; COSTA, C. G. Wood anatomy of some *Anaueria* and *Beilschmiedia* species (Lauraceae). **IAWA Journal**, 18 (3): 247-259. 1997.
- CAMPOS, A. R. N.; SILVA, F. L. H. da; GOMES, J. P.; OLIVEIRA, L. S. C.; OLIVEIRA, M. M. Isotermas de adsorção e calor isostérico da palma forrageira enriquecida proteicamente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 13, n. 6, p. 734-740, 2009.
- CAMPOS, C. T. **Produção de sabonete utilizando polpa de Inajá como matéria saponificável**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Faculdade de Química: UFPA. Belém, 2010.
- CANDAN, F.; UNLU, M.; TEPE, B.; DAFERERA, D.; POLISSIOU, M.; SÖKMEN, A.; AKPULAT, H. A. Antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil and methanol extracts of *Achillea millefolium* subsp. *Millefolium* Afan. (Asteraceae). **Journal of Ethnopharmacology**, n. 87: 215-220, 2003.
- CARLINI, E. A.; OLIVEIRA, A. B.; OLIVEIRA, G. C. de. Psychopharmacological effects of the essential oil fraction and the hydrolate obtained from the seeds of *Licaria puchuri-major*. **Journal of Ethnopharmacology**, 8: 225-236, 1983.
- CARVALHO, M. S., COSTA, F. M; FILHO, O. C.; FERREIRA, B. C.; SILVA, W. A.; OLIVEIRA, D. A. Estudo preliminar da fitotoxicidade de *Myracrodruon urundeuva* Fr. allemao (Anacardiaceae). In: IX Congresso de Ecologia do Brasil, 2009, São Lourenço. **Anais**. São Lourenço – MG, 2009.
- CARVALHO, N. M. **A secagem de sementes**. Jaboticabal: FUNEP-UNESP, 1994. 165p.
- CASCON, V. Copaíba: *Copaifera* spp. In: Carvalho, J. C. T. **Fitoterápicos Anti-inflamatórios: Aspectos Químicos, Farmacológicos e Aplicações Terapêuticas**. Ribeirão Preto, São Paulo, 2004. 480 p.
- CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. In: Eduardo Cassel; Leandro Machado Rocha. (Org.). **Fundamentos de Tecnologia de Productos Fitoterapêuticos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.
- CASTIGLIONI, J. A. Lauraceas Argentinas (1). I. Genero Nectandra. **Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica**, v. 4 (1;2): 67-94. 1951.
- CATHARINO, R. R.; GODOY, H. T. Otimização da determinação de ácido fólico em leites enriquecidos através da análise de superfície de resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 21(3): 326-329, set-dez. 2001.
- CECHINEL-FILHO, V; YUNES, R. A. Estratégias para a obtenção de compostos farmacologicamente ativos a partir de plantas medicinais. Conceitos sobre modificação estrutural para otimização da atividade. **Química Nova**, v. 21, p. 99-105, 1998.
- CECON, P. R.; DA SILVA, A. R. Introdução à metodologia de superfície de resposta. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Estatística, 35 p, 2011.
- CHAAR, J. S. **Estudos analíticos e modificação química por acetilação do linalol contido no óleo essencial da espécie *Aniba duckei* Kostermans**. São Carlos, 2000,

150 p. Tese (Doutorado em Química Analítica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

CHAN, E. W. C.; LIM, Y. Y.; WONG, S. K.; LIM, K. K.; TAN, S. P.; LIANTO, F. S.; YONG, M. Y. Effects of different drying methods on the antioxidant properties of leaves and tea of ginger species. **Food Chemistry**, v. 113, p. 166 – 172, 2009.

CHAN, P. K., O'HARA, G. P.; HAYES, A. W. Acute and subchronic toxicity: principle, methods, and regulatory guidelines. In: **Principles and Methods of Toxicology**. A. W. Hayes (Ed.). Raven Press, NY, 1982.

CHEFTEL, J. C., CHEFTEL, H.; BESANÇON, P. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1977.

CHEN, C.; JAYAS, D. S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v. 41, n. 6, p.1755-1760, 1998.

CHI, L. M.; WU, W. G. Mechanism of hemolysis of red blood cell mediated by ethanol. **Biochim. Biophys. Acta**, v. 1062, p. 46-50, 1991.

COE-TEIXEIRA, B. Lauráceas do gênero *Ocotea* do estado de São Paulo. **Rodriguésia**, v. 32, n. 52, p. 55-96, 1980.

COOK, E. M.; DUMONT, H. D. **Process Drying Practice**. New York: McGraw-Hill, 1991.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTE-LHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 501-510, 2007.

CORRÊA, M. F. P.; MELO G. O.; COSTA, S. S; Substâncias de origem vegetal potencialmente úteis na terapia da asma. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 18 (Supl.): 785-797. 2008.

COSTA, C. M. L. **Influência das condições de secagem no rendimento e na composição do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervum* C. DC.)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 1999.

COSTA, C. M. L.; FARIA, J. G.; MAIA, J. G. S. Thermodynamic behavior of long pepper (*Piper hispidinervum* C. DC.) during moisture desorption process. **Drying'98**, Greece, v. B, p. 1019-1026, 1998.

COSTA, L. M. L. **Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (*Spilanthes oleracea*) em leite fluidizado**. 2010. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Área de Concentração de Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

COZZI, R.; RICORDY, R.; AGLITTI, T.; GATTA, V.; PERTICONE, P.; DE SALVIA, R. Ascorbic acid and b-carotene as modulators of oxidative damage. **Carcinogenesis**, 18: 223-228, 1997.

- CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v. 16, n. 3, p. 224-228, 1993.
- CRONQUIST, A. **The Evolution and classification of flowering plants**. 2. ed. New York, New York Botanical Garden, 1988. 517 p.
- CUNHA, L. C.; AZEREDO, F. S.; MENDONÇA, A. C. V.; VIEIRA, M. S.; PUCCI, L. L.; VALADARES, M. C.; FREITAS, H. O. G.; SENA, A. A. S., LINO JUNIOR, R. S. Avaliação da toxicidade aguda e subaguda, em ratos, do extrato etanólico das folhas e do látex de *Synadenium umbellatum* Pax. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 19(2A): 403-411, Abr./Jun. 2009.
- DALLMEIER, K.; CARLINI, E. A. Anesthetic, hypothermic, myorelaxant and anticonvulsant effects of synthetic eugenol derivatives and natural analogues. **Pharmacology**, 22: 113-127, 1981.
- DAUDIN, J. D. Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. **Sciences des Aliments**, Paris, v. 3, p.1-36, 1983.
- DAVIDSON, J. E.; BETTER, J.; DAVIDSON, A. **Soap manufacture**, v. 1, New York: Interscience, 1953.
- DEANS, S. G.; WATERMAN, P. G.; Biological Activity of Volatile Oils. In: Hay RKM, Waterman GP (Ed). **Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production**. Londres: John Willey & Sons, 1993.
- DEIVSON, F. C.; FILHO, J. A.; SAMPAIO, M. O. **Manipulação de óleos medicinais**. Trabalho submetido à X JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recife, 2006.
- DEY, P. M.; HARBONE, J. B. Plant biochemistry. London: Academic Press, p. 529, 1997.
- DIAS, B. F. S. **A implementação da convenção sobre diversidade biológica no Brasil: desafios e oportunidades**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologias André Tosello, 1996. 10 p.
- DIMOPOULLOS, G. T., BEDELL, D. M. Studies of bovine erythrocytes in anaplasmosis. **American Journal of Veterinary Research**, v. 23, p. 813-820, 1962.
- DINÇER, T. D.; ESIN, A. Sorption isotherms for macaroni. **Journal of Food Engineering**. v. 27, p. 211-228, 1996.
- DOLABELA, M. F. **Triagem *in vitro* para atividade antitumoral e anti-T. Cruzei de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas**. 1997. 128 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 1997.
- DOP, P.; GAUTIÉ, E. F. **Manuel de Technique Botanique**. J. Lamarre, Paris, 1928. 594p.
- DOYMAZ, I. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 359-364, 2004.

- DOYMAZ, I. Thin-layer drying behavior of mint leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 3, p. 370-375, 2006.
- DOYMAZ, I. The kinetics of forced convective air-drying of pumpkin slices. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 243-249, 2007b.
- DURAL, N. H.; HINES, A. L. A new theoretical isotherm equation for water vapor-food system: multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Food Engineering**, 20, 75-96, 1993.
- DUX, J. P.; STALZER, R. F. **Managing safety in the chemical laboratory**. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 1988.
- ELIAS, M. C. Aeração em armazenamento de grãos. In: LORINI, I.; MIIKE, L. H.; SCUSSEL, V. M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: IBG, p. 311-359, 2002.
- ESAU, K. **Anatomy of seed plants**. 2. ed., New York: John Wiley & Sons. 1977.
- EUROPEAN PHARMACOPEIA. 4. ed. Council of Europe: Strasbourg Cedex, p. 2028. 2002.
- EVANS, J. C., KODALI, D. R., ADDIS, P. B. Optimal tocopherol concentration to inhibit soybean oil oxidation. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 79, p. 47-51, 2002.
- FAHN, A. **Plant anatomy**. 4. ed. Oxford: Pergamon Press, 1990. 588 p.
- FARIA, L. J. G; ROCHA, S. C. S. Análise do comportamento higroscópico na dessecção de sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). In: XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (XXV ENEMP). 1997, São Carlos. **Anais ... São Carlos: USFCar**, v. 2. 1977.
- FARIA, L. J. G; COSTA, C. M. L.; ROCHA, S. C. S. Determination and analysis of desorption isotherms and isosteric heats of annatto (*Bixa orellana* L.) seeds. **Drying'98**, Greece, v. C, p. 2041-2048, 1998.
- FARIA, L. J. G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo**. 1998. 274 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Fluidodinâmica, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- FARIA JÚNIOR, L. J. G.; FARIA, L. J. G. **Extração de óleo essencial de rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) por arraste com vapor**. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, Recife, 2008.
- FARIAS, M. R.; SIMÕES, C. M. O; RECH, N.; BOFF, P. R; STORB, B. H.; ROVARIS, D. A. Espécies vegetais empregadas na produção de fitoterápicos em Santa Catarina. In: SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL. 12, 1994, Fortaleza. **Resumos ... Fortaleza**, p. 125, 1994.
- FASINA, O.; SOKHANSANJ, S. TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v. 15, p. 1553-1570, 1997.
- FELTRE, R. **Química orgânica**. v. 3, São Paulo: Moderna, 1992.

- FENNEMA. **Química de los alimentos**. 2. ed. Editorial Acribia. 1993.
- FERREIRA, S. C.; QUEIROZ, A. S.; FERNANDES, M. S.; SANTOS, H. C. Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Part B. v. 57, p. 1939-1950, 2002.
- FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, v. 63, p.1061-1067, 2004.
- FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 251-255, 2003.
- FORBES, V. E.; FORBES, T. L. **Ecotoxicology in theory and practice**. Londres: Chapman and Hall, p. 247, 1994.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- FOX, R. W; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 5. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- FUNKE, I.; MELZIG, M. F. Traditionally used plants in diabetes therapy-phytotherapeutics as inhibitors of α -amylase activity. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 16: 1-5, 2006.
- FURMANIAK, S. TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 528-535, 2007.
- GAL, S. Recent advanced in techniques for determination of sorption isotherms. **In: DUCKWORTH, R. B. (Ed.) Water Relations of Foods**. London: Academic Press, 1975. 139 p.
- GALEMBECK, E.; ALONSO, A.; MEIRELLES, N. C. Effects of polyoxiethylene chain length on erythrocyte hemolysis induced by polyoxi (ethylene (n) nonylphenol) nonionic surfactants. **Chemical Biological Interactions**, v. 113, p. 91-103, 1998.
- GARCIA, E. S.; SILVA, A. C. P.; GILBERT, B.; CORRÊA, C. B. V.; CAVALHEIRO, M. V. S; SANTOS. R. R.; TOMASINI, T. **Fitoterápicos**. Campinas: André Tosello, 17, 1996.
- GÁZQUEZ, D.; SÁNCHEZ-VIÑAS, M.; BAGUR, M. G.; GARCIA, G. Application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables associated with the simultaneous solvent extraction of several metals. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 105-108, 1998.
- GERLACH, D. **Botanische Mikrotechnik**. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, p. 1-311, 1984.

- GILDEMEISTER, E.; HOFFMANN, F. **The volatile oils**. New York: John Wiley and Sons, v. 2, 1916. 487 p.
- GLOXHUBER, C. H. Toxicological Properties of Surfactants. **Arch. Toxicol.** v. 32, p. 245-270, 1974.
- GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e de qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. 2008. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2008.
- GOTTLIEB, O. R. Estudo do óleo essencial da fava do puxuri. **Boletim do Instituto de Química Agrícola**. (43): 14-23, Rio de Janeiro, 1956.
- GOTTLIEB, O. R. Chemosystematics of the *Lauraceae*. **Phytochemistry**, v. 11, p. 537 – 1570, 1972.
- GRAÇA, R. R. **Puxuri uma potencialidade do município de Borba**. 2003. 48p. Monografia (Curso de Tecnologia Modalidade Indústria da Madeira), Instituto de Tecnologia da Amazônia – UTAM, Manaus, 2003.
- GRAÇA, R. R. **Atividade antioxidante, citotóxica e antimicrobiana da espécie amazônica *Licaria puchury-major* (Mart.) Kosterm**. 2010. 146 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia de Recursos Naturais), Universidade do Estado do Amazonas – UEA, Manaus, 2010.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research National Bureau of Standards (US)**, Series A, Physics and Chemistry, 81, p. 89–96, 1977.
- GUENTHER, E. Individual essential oils of the plant family *Myrtaceae*. In: **The Essential Oils**, 4. ed. v. 4. New York: Van Nostrand, 1977.
- GUENTHER, E. **The essential oils**. v.1, New York: D. Van Nostrand Company, 1948.
- GUENTHER, E. The production of essential oil: methods of distillation, enfleurage, maceration, and extraction with volatile solvents. In: **The Essential Oils**. 2. ed., v. 1, New York: Robert E. Krieger Publishing, p. 87-226, 1972.
- GUIMARÃES, P. I. C.; OLIVEIRA, R. E. C.; ABREU, R. G. Extraíndo óleos essenciais de plantas. **Química Nova na Escola**, 11: 45, 2000.
- HALL, C. W. Problems of humidity and moisture in agriculture. In: WEXLER, A. (Ed.) **Humidity and moisture: measurement and control in science and industry**. London: Chapman & Hall, v. 2, p. 87-94, 1965.
- HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**, v. 52, p. 481-504, 2000.
- HARRELL, C.; GHOSH, B. K.; BOWDEN, R. **Simulation using Promodel**, 3. ed. Boston: McGraw-Hill. 603 p. ISBN 0-07-234144-0, 2000.
- HAYASHI, T.; ITAGAKI, H.; FUKUDA, T.; TAMURA, U.; SATO, Y. Hemoglobin denaturation caused by surfactants. **Biol. Pharm. Bull.** 18, 540-543, 1995.

- HENAO, J. D.; QUEIROZ, M. R. de; HAJ-ISA, N. M. A. Umidade de equilíbrio de café cereja descascado baseada em métodos estático e dinâmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 13, n. 4, p. 470-476, 2009.
- HENDERSON, S. M. **Progress in developing the thin layer drying equation**. Transactions of ASAE. v. 1, p. 1167-1172, 1974.
- HIMEJIMA, M.; KUBO, I. Antimicrobial agents from *Licaria puchury-major* and their synergistic effect with polygodial. **Journal of Nature Products**. vol. 55, n. 5, p. 620-625, 1992.
- HUBINGER, M. D.; VIVANCO-PEZANTES, D.; KUROZAWA, L. E.; SOBRAL, J. A. Isotermas de dessorção de filé de bonito (*Sarda sarda*) desidratado osmoticamente e defumado. **Revista Brasileira Agrícola e Ambiental**. v. 13, n. 3, p. 305-311, 2009.
- HUNTER, R. S.; HAROLD, S. W. **The measurement of appearance**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1987.
- IGBEKA, J. C. Simulation of moisture movement during drying a starchy food product-cassava. **Journal of Food Technology**. London, v. 17, n.1, p. 27-36, 1982.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. **Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 91-101, 1976.
- INSTITUTO VITAL BRAZIL. Disponível em: www.vitalbrazil.rj.gov.br/. Acesso em 22 de outubro de 2013.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. Brasília: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005. 1018 p.
- 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. 371p.
- ITC, 2005. <<http://www.intracen.org/tradstat/sitc3-3d/ip551.htm>>. Acessado em 10 setembro de 2010.
- JAIN, N. C. Osmotic fragility of erythrocytes of dogs and cats in health and in certain hematologic disorders. **Cornell Veterinarian**, v. 63, p. 411-423, 1973.
- JAIN, N. C. **Schalm's veterinary hematology**. 4. ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1986. 1221p.
- JARDIM, D. C. P. Valores de referência. In: **I Seminário sobre Atividade de Água em Alimentos**. 1987, Campinas. *Anais...* Campinas: ITAL, 1987.
- JENNINGS, W. **Gas chromatography with glass capillary columns**. London: Academic Press, 1980.
- JOHANSEN, D. A. **Plant Microtechnique**. New York: McGraw-Hill Book Company, p.1-523. 1940.

- JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flow ability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress**, v. 95, n. 4, p. 25-34, 1999.
- JUNIOR, L. R. F. C. **Sabão Medicinal**. Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Química, UFPA. Belém, 2001.
- KAYA, S.; KAHYAOGULUT, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**. v. 76, n. 2, p. 139-147, 2006.
- KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. Oxford: Pergamon Press, 358 p. 1972.
- KEEY, R. B. **Introduction to industrial drying operations**. Oxford: Pergamon Press, 1978.
- KEEY, R. B. **Drying of loose and particulate materials**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992.
- KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: designs and analysis**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987.
- KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of chemical technology**, 3. ed., v. 16, New York: Wiley, p. 307-332. 1981.
- KITIC, D.; JARDIM, D. C. P.; FAVETTO, G. J.; RESNICK, S. L.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of water activity of standard salt solutions at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.
- KLEIN, R. M. Importância e fidelidade das Lauraceae na “Formação Araucária” do Estado de Santa Catarina. **Insula**, n. 7, p.1-19, 1974.
- KNEULE, F. **El secado**. Bilbao: Urmo, Tomo I (Enciclopedia de la Tecnología Química: Técnica de las Industrias Químicas e Derivadas), 1966.
- KOEDAM, A. Some aspects of essential oil preparation. In: SANDRA, P.; BICCHI, C. (Ed.) **Capillary gas chromatography in essential oil analysis**. New York: Huethig Verlag, p. 13-27, 1987.
- KONDO, T.; TOMIZAWA, M. Hemolysis by nonionic surface-active agents. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 57, n. 7, p. 1246-1248, 1968.
- KONDO, T.; TOMIZAWA, M. Mechanism of hemolysis by cationic surface-active agents. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, n.11, p. 1378-1381, 1969.
- KONDO, T. Mechanisms of hemolysis by surface-active agents. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 6, p. 139-172, 1976.
- KOVATS, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. **Helv. Chim. Acta**, 41 (7): 1915–32, 1958.
- KRAUS. J. E.; ARDUIN, M. **Manual básico de métodos em morfologia vegetal**. Editora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1977. 198 p.

- KURTZ, B. C. Composição florística e estrutura do estrato arbóreo de um trecho de Mata Atlântica situado na Estação Ecológica Estadual de Paraíso, Município de Cachoeiras de Macacu, Rio de Janeiro, Brasil. **Rodriguésia** 51(78-79): 69-112. 2000.
- LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**. v. 22, p. 263-272, 1968.
- LACERDA, L. A. **O metabolismo do eritrócito**. Seminário da disciplina Bioquímica do Tecido Animal, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no primeiro semestre de 2005. Disponível em www.ufrgs.br/lacvet/restrito/pdf/met_eritr.pdf. Acesso em: 13 de março de 2014.
- LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M.; JAOUHARI, J. T. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 173-179, 2004.
- LARINI, L. **Toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Editora Manole, 281p., 1993
- LAUX, D. O. Estudo Químico de Plantas Amazônicas: *Coupeia bracteosa*, *Licaria puchury-major*, *Bauhinia splendens*. 1974. 97p. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1974.
- LASSERAN, J. C. Princípios gerais de secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 3, n. 3, p. 46, 1978.
- LEE, G. R. W.; BITHEL, T.C.; FORESTER J.; ATHENS J.; LUKENS, J. **Hematologia Clínica**. 1 ed. São Paulo: Ed. Manole L.T.D.A. 1998.
- LEHNINGER, A. L.; DAVID, L. N.; KOX, M. M. **Princípios da Bioquímica**. 2 ed. Rio de Janeiro, Sarvier Editora, 1995.
- LEITÃO, S. G.; CASTRO, O.; FONSECA, E. M.; JULIÃO, L. S.; TAVARES, E. S.; LEO, R. R. T, VIEIRA, R. C.; OLIVEIRA, D. R.; LEITÃO, G. G.; MARTINO, V.; SULSEN, V.; BARBOSA, Y. A. G.; PINHEIRO, D. P. G.; SILVA, P. E. A.; TEIXEIRA, D. F.; LOURENÇO, M. C. S. Screening of Central and South American plant extracts for antimycobacterial activity by the Alamar Blue test. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 16: 6-11, 2006.
- LEÓN, W. J.; ESPINOZA DE PERNÍA, N. 2000a. Estudio anatómico del leño de ocho especies del género *Aniba* Aublet (Lauraceae). **Revista Forestal Venezolana**, 44(1): 37-46. 2000a.
- LEÓN, W. J.; ESPINOZA DE PERNÍA, N. 2000b. Estudio anatómico del leño de siete especies del género *Beilschmiedia* Nees (Lauraceae). **Revista Forestal Venezolana**, 44(1): 47-56. 2000b.
- LIMA, A. P. **Análise bioquímica e histológica da toxicidade do *Symphytum officinale* fitoterápico e homeopático em fígado e rins de ratos**. Dissertação (Mestrado em Biopatologia). Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, São José dos Campos, 2009.

- LIMA, J. M.; SILVA, C. A.; SANTOS, J. B.; OLIVEIRA, T. G.; SILVA, M. B. Prospecção fitoquímica de *Sonchus oleraceuse* sua toxicidade sobre o microcrustáceo *Artemia salina*. **Planta daninha**, Viçosa, v. 27, n. 1, 2009.
- LIMA, M. R. F.; XIMENES, C. P. A.; LUNA, J. S.; SANTANA, A. E. G. The antibiotic activity of some Brazilian medicinal plants. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. 16: 300-306. 2006.
- LIU, L.; GOU, Q. X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 673-695, 2001.
- LUQUE, R.; SOUSA, H. C.; KRAUS, J. E. Métodos de coloração de Roeser (1972) modificado. **Acta Botanica Brasilica**. 1996.
- MACDONALD, V. W. Measuring relative rates of hemoglobin oxidation and desnaturation. **Methods in Enzymology**, v. 231, p. 481-490, 1994.
- MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**. v. 53, n. 308, p. 463-470, 2006.
- MACHADO, P. P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C. P. Controle de qualidade para revestimentos cerâmicos através da análise colorimétrica de superfície vidrada monocromática. **Cerâmica Industrial**, 2 (3/4) Maio/Agosto, 1997.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thin layer drying characteristic of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, Pavia, Itália, v. 29, p. 75-97, 1996.
- MAGALHÃES, M. T. **Composição química de óleos essenciais**. In: I Simpósio de Óleos essenciais, São Paulo, p. 21-25, 1985.
- MAIA, J. G. S. **Estudo químico de plantas amazônicas: *eugenia biflora*, *myrcia citrifolia*, *licaria puchuri-major*, *licaria macrophylla*, *licaria áurea***. Tese de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, p. 24, 1973.
- MAIA, J. G. S.; RAMOS, L. S.; LUZ, A. I. R. Estudo essencial do puxuri por cromatografia de gás/espectrometria de massa (CG/EM). **Acta Amazônia**, v. 15, n. 1-2, p. 179-82, 1985.
- MAIA, J. G. S.; SILVA, M. I.; LUIZ, A. I. R.; ZOGHBI, M. G. B.; RAMOS, L. S. Espécies de Piper da Amazônia ricas em safrol. **Química Nova**, 10, 200-204, 1987.
- MAIA, J. G. S.; ZOGHBI, M. G. B. Óleos essenciais da Amazônia: inventário da flora aromática. In: FARIA, L. J. G. e COSTA, C. M. L. (Coords.). **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém, UFPA/NUMA/POEMA, p. 127-146, 1998. (Série Poema, 7).
- MAIA, J. G. S.; GREEN, C. L.; MILCHARD, M. J. New sources of natural safrole. **Perfumer & Flavorist**, 18, 19-21, 1993.
- MAIA, J. G. S.; ANDRADE, E. H. Database of the amazon aromatic plants and their essential oils. **Química Nova**, 32 (3), 595-622, 2009.

MAIMOM, D. Mercado de matéria-prima: corantes naturais (cosméticos, indústria de alimentos), conservantes e aromatizantes, bioinseticidas e óleos vegetais e essenciais (cosméticos e oleoquímica). Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia. Disponível em: <<http://www.genamaz.org.br/>>. Acesso em: 06 nov. 2012.

MAKINDE, M. O.; BOBADE, P. A. Osmotic fragility of erythrocytes in clinically normal dogs and dogs infected with parasites. **Research in Veterinary Science**, v. 57, n. 3, p. 343-348, 1994.

MALHEIROS, S. V. P.; MEIRELLES, N. C.; de PAULA, E. Pathways involves in tri-fluoperazine-dibucaine and praziquantel induced hemolysis. **Biophysical Chemistry**, v. 83, p. 89-100, 2000.

MANSON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. **Statistical design and analysis of experiments**. New York: Wiley, 1989.

MARANHO, L. T. **Contribuição ao estudo botânico, fitoquímico, farmacológico e microbiológico de *Persea major* Kopp. (Lauraceae)**. 1998. 85 p. Dissertação (Mestrado em Botânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

MARIZ, S. R.; CERQUEIRA, G. S.; ARAÚJO, W. C.; DUARTE, J. C.; MELO, A. F. M.; SANTOS, H. B.; OLIVEIRA, K.; DINIZ, M. F. F. M.; MEDEIROS, I. A. Estudo toxicológico agudo do extrato etanólico de partes aéreas de *Jatropha gossypifolia* L. em ratos. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 16 (3): 372-378, Jul./Set. 2006.

MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Transport properties in the drying of solids. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker. v. 1, 1995.

MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**. v. 7, p. 63-78, 1988.

MARQUES, C. A. Importância econômica da família Lauraceae Lindl. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 195-206, jan./dez., 2001.

MARTINAZZO, A. P.; MARTINS, T. Plantas medicinais utilizadas pela população de Cascavel/PR. **Arq. Ciênc. Saúde Unipar**, Umuarama. v. 8, n. 1, p.3-5, 2004.

MARTINAZZO, A. P.; DE CASTRO MELO, E.; DEMUNER, A. J.; AMORIM BERBERT, P. Avaliação do óleo essencial folhas de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf após o processo de secagem. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, 12 (5): 523 – 536, 2013.

MARTINS, A. G. L. A. **Atividade antibacteriana nos óleos essenciais do manjeriço (*Ocimum basilicum* Linnaeus) e do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) frente a linhagens de *Escherichia coli* enteropatogênicas isoladas de hortaliças**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). João Pessoa: UFPB, 2010.

MARTINS, E. R., CASTRO, D. M., CASTELLANI, D. C., DIAS, J. E. **Plantas medicinais**. Viçosa, MG: UFV, 1994. 220 p.

MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. **Evaluación de modelos matemáticos de isothermas desorción en oca (*Oxalis tuberosa* mol), olhuco (*Ullucustu berosusloz*) y**

- algunos derivados.** In: Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273, 1995.
- MATTA, A. A. **Flora médica brasileira.** Manaus, Seção de Obras da Imprensa Oficial, 1913. 318 p.
- MAYTA, S. M. A.; MASSARANI, G.; PINTO, J. C. Modeling of grain drying in continuous cross-flow sliding bed dryers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, p. 797- 805, 1996.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p.157-165, 2003.
- MEDEIROS, A. C. **Armazenamento de Sementes de Espécies Florestais Nativas.** (Documento 66), Embrapa, Dezembro. ISSN 1517-536X, 2001.
- MELLO, A. C.; CARLINI, E. A.; DRESSLER, K.; GREEN, J. P.; KANG, S.; MARGOLIS, S. Behavioral observations on compounds found in nutmeg. **Psychopharmacology**, v. 31, p. 349-363, 1973.
- METCALFE, C. R. **Anatomy of the dicotyledons: magnoliales, illiciales and laurales.** Oxford: Clarendon Press, 1987.
- MEYER, B. N.; PUTNAM, J. E.; JACOBSON, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCALUGHLIN, J. L. A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Med.**, v. 45, n. 5, p. 31-34, 1982.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A. New model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, p.1503–1513. 2002.
- MINJA, M. M. Medicinal plants used in promotion of animal health in Tanzania. **Rev. Sci. Tech.** 13: 905-925. 1994.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 513-18, 2005.
- MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials.** New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 3. ed. New York: Wiley, 1991.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 5. ed. New York: John Wiley and Sons, 2001. 684 p.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463 p.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 7. ed. Danvers, MA: Wiley, 2009.
- MORAES, H. H. Q. **Otimização experimental da extração do óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Belém: ITEC/FEQ/UFPA, 2012.

MOREIRA, R. R. D.; SANTOS, L. E.; SANTOS, L. E.; VARELLA, S. D.; VARANDA, E. A.; VILEGAS, W. Avaliação da atividade mutagênica do extrato etanólico bruto de *Paepalanthus latipes* (*Eriocaulaceae*) e dos compostos flavonóidicos 7-metoxilados relacionados. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 12, p. 11-19, 2002.

MOREY, V.; WILCKE, W. F.; MERONUCK, R. A.; LANG, J. P. Relationship between equilibrium relative humidity and deterioration of shelled corn. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v. 38, n. 4, p. 1139-1145, 1995.

MORS, W.; RIZZINI, C. T. **Useful plants of Brazil**. San Francisco: Holden-Day Inc., 45 p, 1966.

MUJUMDAR, A. S., MENON, A. S. Drying of Solids, In: MUJUMDAR, A. S. (Ed.) **Handbook of industrial drying**, 2. ed., Marcel Dekker, New York, p. 1-46, 1995.

MUJUMDAR, A. S. Preface. In: - (Ed.) **Handbook of Industrial Drying**. New York, Marcel Dekker. p. v-vi, 1987.

MULET, A.; GARCÍA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCÍA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 75-81, 2002.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3. ed., New Jersey: Wiley, 2009.

MYHARA, R.; TAYLOR, M.; AL-BULUSHI, I. The moisture sorption isotherms of omani dates. In: **10th International drying symposium**. 1996, Poland. *Proceedings...* Poland, v. B, p. 989-996, 1996.

NAYAK, L.; PANDEY, J. P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v. 80, p. 43-45, 2000.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

NEVES, J. F.; **Curso de tecnologia de sabão**. Imprensa Universitária-UFRRJ, Seropédica, 2000.

NEVES, J. F.; **Produtos de higiene e limpeza e controle de processo**, Imprensa Universitária-UFRRJ, Rio de Janeiro, 2003.

NIKI, E.; YAMAMOTO, Y.; KOMURO, E.; SATO, K. Membranae damage due to lipide oxidation. **American Journal of Clinical Nutrition**. v. 53, p S201-S205, 1991.

NUNES, E. C. A.; SEIDL, P. R.; FABRIANI, A. C. R. Uma proposta de metodologia para otimização de processos químicos. **Revista de Química Industrial**, n. 695, jan./mar., 1994.

NOLDIN, V. F.; CECHINEL FILHO, F. D.; MONACHE, J. C.; BENASSI, I. L.; CHRISTMANN, R. C. PEDROSA.; YUNES, R. A. Composição química e atividades biológicas das folhas de *Cynara scolymus* L. (alcachofra) cultivada no Brasil. **Química Nova**, 26: 331-334. 2003.

- NONHEBEL, G. M. A.; MOSS, A. A. H. **Drying of solids in the chemical industry**. London: Butterworth, 1971.
- OKIGBO, R. N.; EME, U. E.; OBBOGU, S. Biodiversity and conservation of medicinal and aromatic plants in Africa. **Biotechnology and Molecular Biology Reviews**, v. 3, n. 6, p. 127-134, 2008.
- OKPEKON, T.; YOLOU, S.; GLEYBE, C.; ROBLLOT, F.; LOISEAU, P.; GRELLIER, P.; FRAPPIER, F.; LAURENS, A.; HOCQUEMILLER, R. Antiparasitic activities of medical plants used in Ivory Coast. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 90, n. 1, p. 91-97, 2004.
- OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption characteristics microalgae *spirulina platensis*. **Brazilian Journal Engineering**. v. 26, n. 1, p. 189-197, 2009.
- OOTANI, M. A. **Atividade inseticida, antifúngica e herbicida dos óleos essenciais de *Eucalyptus citriodora* e *Cymbopogon nardus***. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal), GURUPI: UFT, 2010.
- ÖZDEMİR, M.; DEVRES, Y. O. The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 4, p. 225-233, 1999.
- PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, London, v. 18, n. 1, p. 63-76, 1992.
- PANCHARYIA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 349-357, 2002.
- PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pera bartlett (*Pyrus* sp.) em fatias. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 3, p. 288-292, set-dez, 2001.
- PASTORE JÚNIOR, F.; ARAÚJO, V. F. de; PETRY, A. C.; ECHEVERRIA, R. M.; FERNANDES, E. C. **Plantas da Amazônia para produção cosmética: uma abordagem química – 60 espécies do extrativismo florestal não-madeireiro da Amazônia**. Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia Química – LATEQ. Projeto Non-Wood II – PD 31/99 Rev. (I), 2007. 214 p.
- PENA, R. S.; MENDONÇA, N. B.; ALMEIDA, M. D. C. Comportamento higroscópico do açaí em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 153 – 161, 2000.
- PEQUENO, N. F.; SOTO-BLANCO, B. Toxicidade in vitro de plantas tóxicas: avaliação do teste de ação hemolítica. **Acta Scientiae e Veterinariae**, v. 34, n. 1, p. 45-48, 2006.
- PERES, W. B. **Manutenção da qualidade de grãos**. Pelotas: Editora e gráfica da UFPEL, 2001. 78 p.
- PERK, K., FREI, Y. F., HERZ, A. Osmotic fragility of red blood cells of young and mature domestic and laboratory animals. **American Journal Veterinary Research**, v.25, n.107, p.1241-1248, 1964.

- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. (Eds.) **Chemical Engineer's Handbook**. 5 ed., New York: McGraw-Hill Book, New York, 1987.
- PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**, v. 1, 4. ed. São Paulo: Moderna, São Paulo, 2003.
- PESCADOR, R.; ARAÚJO, P. S.; MAAS, C. H.; REBELO, R. A.; GIOTTO, C. R.; WENDHAUSEN JR. R.; LARGURA, G. E.; TAVARES, L. B. B. Biotecnologia da *Piper hispidinervum* – pimenta longa. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 15, p. 18-23, 2000.
- PIO CORREA, M. **Dicionário de plantas úteis do Brasil e das plantas exóticas cultivadas**. v. 2, Rio de Janeiro: Imprensa nacional, Ministério da Agricultura, 1931. 408 p.
- PITA, J. C. R. L. **Avaliação da atividade antitumoral e toxicidade do Trachylobano-360 de *Xylopia langsdorffiana* A. St.-Hil. & Tull. (Annonaceae)**. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos), Programa de Pós-Graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, Universidade Federal da Paraíba, 2011.
- PITTMAN, J. G.; MARTIN, D. B. Fatty acid biosynthesis in human erythrocytes: evidence in mature erythrocytes for an incomplete long chain fatty acid synthesizing system. **Journal Clinical Investigation**, v. 45, p.165-172, 1966.
- PONDER, E. **Hemolysis and related phenomena**. New York: Grune & Stratton, 397 p, 1948.
- POVH, N. P.; GARCIA, C. A.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of essential oil and oilresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) by steam distillation and extraction with organic solvents: a process design approach. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 4, n. 1, p. 1-8, 2001.
- PROVASI, M.; OLIVEIRA, C. E.; MARTINO, M. C.; PESSINI, L. G.; BAZOTTE, R. B.; CORTEZ, L. E. R.; CORTEZ, A. G. Avaliação da toxicidade e do potencial antihiperglicemiante da *Averrhoa carambola* L. (Oxalidaceae). **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 3, p. 665-669, 2001.
- QUEIROZ, M. R.; NEBRA, S. A. Soluções analíticas e numéricas do modelo de difusão à secagem de bananas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.17, n.1, p.74-83, 1997.
- QUINET, A.; ANDREATA, H. R. P. Lauraceae Jussieu na Reserva Ecológica de Macaé de Cima, Município de Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil. **Rodriguésia**, 53(82): 59-121, 2002.
- QUINTANS-JÚNIOR, L. J.; SILVA, D. A.; SOUZA, M. F. V. BARBOSA-FILHO, J. M.; ALMEIDA, R. N. Anticonvulsant properties of the total alkaloid fraction of *Rauvolfia ligustrina* Roem. et Schult. in male mice. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. 17: 29-34, 2007.
- RADÜNZ, L. L.; MOSSI, A. J.; ZAKRZEWSKI, C. A.; AMARAL, A. S.; GRASSMANN, L. Análise da cinética de secagem de folhas de sálvia. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 9, p. 979–986, 2010.
- RANGEL, M.; MALPEZZI, E.; SUSINI, S. M. M.; FREITAS, J. C. Hemolytic activity in extracts of the diatom *Nitzschia*. **Toxicon**, 35: 305-309, 1997.

- RATES, S. M. K., Promoção do uso racional de fitoterápicos: uma abordagem no ensino de Farmacognosia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 11, n. 12, p. 57-69, 2001.
- RECORD, S. J.; HESS, R. W. American timbers of the family Lauraceae. **Tropical Woods**, 69: 7-33, 1942.
- RECORD, S. J.; MELL, C. D. **Timbers of Tropical America New Haven**, Yale University Press. 1924. 610 p.
- REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.
- REVILLA, J. **Plantas úteis da bacia Amazônica**. Manaus: SEBRAE/INPA, 2002.
- RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H., Drying. In: Richardson, J. F.; Harker, J. H., BACKHURST, J. R. (eds.), Coulson and Richardson's Chemical Engineering, v. 2, **Particle Technology and Separation Processes**, 5 ed., chapter 17, Butterworth-Heinemann, 2002.
- RICHTER, H. G. Mature Secondary Xylem. In: Metcalfe, C. R. **Anatomy of the Dicotyledons**, 2. ed. Oxford: Clarendon Press. III, p. 162-171, 1987.
- RITTNER, H. **Sabão: tecnologia e utilização**. 1. ed. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1995.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A.K. **Engineering Properties of Foods**. New York: Academic Press, 3. ed. p. 239-326, 2005.
- RIZZINI, C. T. **Plantas do Brasil: árvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia brasileira**. São Paulo. Edgar Blücher/EDUSP. 294 p. 1977.
- ROBES. The Volatile Oils. II. **Berl. Jahrb. d. Pharm.**, New York, p. 5-6, 1799.
- ROCHA, L. G.; ALMEIDA, J. R. G. S.; MACEDO, R. O.; BARBOSA-FILHO, J. M. A review of natural products with antileishmanial activity. **Phytomedicine**, v.12, p. 514-535, 2005.
- ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. **Analytical Chemistry**. v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.
- RODRIGUES, R. S.; ZAMBIAZZI, R. C.; FERRI, V. C. **Estrutura, fisiologia e composição química de frutas e hortaliças**. 2. ed. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária, v.12, 2012. 73 p.
- ROESER, K. R. Die Nadeln der Schwarzkiefer - Massenprodukt und Kunstwerk der Natur. **Mikrokosmos**, v. 61, p. 33-36, 1972.
- ROSA, F. A. F.; NASCIMENTO, M. G.; REBELO, R. A.; PESCADOR, R. **Avaliação da atividade regulatória de crescimento de compostos análogos ao ácido indolacé-**

tico em sementes de alface. In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Livro de Resumos, v. 2, QB-010, Poços de Caldas, 2000.

ROSAS, M. Plantas medicinais e ervas feiticieras da Amazônia. Atlantis. 154 p. 1978.

ROSSI, J. S.; ROA, G. Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com uso de energia solar e ar natural. **Academia de Ciências do Estado de São Paulo**, n. 22, 1980. 296 p.

ROHWER, J. G. Lauraceae. In: Kubitzki, K.; Rohwer, J. G.; Bittrich, V. (Eds). **The families and genera of vascular plants**. Berlim: Springer-Verlag, v. 2, p. 366-391, 1993.

ROTHER, O. **Predição de tecnologia orgânica**, Rio de Janeiro: Biblioteca Científica Brasileira, Instituto Nacional do Livro, 1947. (Coleção do Estudante, I).

RUSSEL, J. B. Soluções. In: RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, cap. 11, p. 511-512, 1994.

SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFREDINI, S.; RADICE, M.; BRUNI, R. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. **Food Chemistry**, 91: 621-632, 2005.

SAITO, M. L.; SCRAMIN, S. **Plantas aromáticas e seu uso na agricultura**. (Documentos, 20), Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 48 p.

SAMANIEGO-ESGUERRA, C. M.; BOAG, I. F.; ROBERTSON, G. L. Comparison of regression methods for fitting the Gab model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115-133, 1991.

SANTOS, J. R. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. Tese (Doutorado), UFPB/CCEN, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, UFPB, 2008.

SANTOS, M.; OLIVEIRA, P. L. Aspectos anatômicos da lâmina foliar de *Ocotea porosa* (Nees et Mart. ex Nees) J. Angely (Lauraceae). **Ínsula** 18: 3-22, 1988.

SAÚDE-GUIMARÃES, D. A.; FARIA A. R.; Substâncias da natureza com atividade anti-Trypanosoma cruzi. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 17: 455-465, 2007.

SCHNAIDER, T. B.; SOUZA, C. Aspectos éticos da experimentação animal. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 53, n. 2, p. 278-285, 2003.

SEABRA, A. P.; GUIMARÃES, E. C.; MORS, W. B. **Estudo do óleo essencial de puxuri por cromatografia gás-líquido**. Anais da Associação Brasileira de Química, 26:73-78, 1967.

SEARS, C. **The easy way to sell drugs**. New Scientist: Nov, 1995.

SEEMAN, P.; SHAÁFI, R. I.; GALEY, W. R.; SOLOMON, A. K. The effect of anesthetics (Chlorpromazine, ethanol) on erythrocyte permeability to water. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 2, p. 365-68, 1970.

- SEEMAN, P. The membrane actions of anesthetics and tranquilizers. **Pharmacological Reviews**, v. 24, p. 583-655, 1972.
- SELLAMI, I. H.; WANNES, W. A.; BETTAIEB, I.; BERRIMA, S., CHAHED, T; MARZOUK, B.; LIMAM, F. Qualitative and quantitative changes in the essential oil of *Laurus nobilis* L. leaves as affected by different drying methods. **Food Chemistry**, 126 (2011) 691–697, 2011.
- SERENO, A. M.; MEDEIROS, G. L. Simplified model for the prediction of drying rates for foods. **Journal of Food Engineering**, Barking, v.12, n.1, p.1-11, 1990.
- SHREVE, R. N.; BRINK Jr, J. A. **Chemical process industries**, 4. ed., New York: McGraw-Hill, 1980.
- SILVA, M. L.; MAIA, J. G. S.; REZENDE, C. M.; ANDRADE DA M.; GOTTLIEB, O. R. Arylpropanoides from *Licaria puchury-major*. **Phytochemistry**, 12:471-472, 1973.
- SILVA, M. H. L. **Tecnologia de cultivo e produção racional de pimenta longa (*Piper hispidinervum*)**. 1993. 120 p. Dissertação (Mestrado em Fititecnia), Rio de Janeiro: UFRRJ, 1993.
- SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S. Isotermas de dessecção das sementes de pimenta malagueta. **Global Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 32–39, 2012.
- SILVA, J. S.; BERBERT, P. A.; AFONSO, A. D. L.; RUFATO, S. Qualidade dos grãos. In: **Secagem e Armazenagem de Produtos Agrícolas**. Viçosa, MG: Aprenda Fácil. 2000. 502 p.
- SILVA, M. A. R., HIGINO, J. S.; PEREIRA, J. V.; SIQUEIRA-JÚNIOR, J. P.; Pereira M. S. V. Antibiotic activity of the extract of *Punica granatum* Linn. over *bovine strains of Staphylococcus aureus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 18(2). 2008.
- SILVA, J. S.; MOURA, M. D.; OLIVEIRA, R. A. G.; DINIZ, M. F. F. M.; BARBOSA-FILHO, J. M. Natural products inhibitors of ovarian neoplasia. **Phytomedicine**, 10: 221-232, 2003.
- SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; MELLO, J. C. P. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. Porto Alegre: Ed. da Universidade UFRGS, 1999.
- SIMÕES, C. M. O., SPITZER, V. Óleos Voláteis. In: SIMÕES, C. M. O. et al. – Farmacognosia, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos Voláteis. In: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, 6. ed. Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. rev. atual. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS; UFSC, cap. 18. p. 467-495, 2003.
- SIQUEIRA, J. M.; BOMM, M. D.; PEREIRA, N. F. G.; GARCEZ, W. S.; BOAVENTURA, M. A. D. Estudo fitoquímico das cascas do caule de *Duguetia glabriúscula* –

- Annonaceae*, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade frente à *Artemia saligna* Leach. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 185-187, 2001.
- SIRIAMORNPNUN, S.; KAISSON, O.; MEESO, N. Changes in colour, antioxidant activities and carotenoids (lycopene, b-carotene, lutein) of marigold flower (*Tagetes erecta* L.) resulting from different drying processes. **Journal of Functional Foods**, n. 4, p. 557-576, 2012.
- SOEJARTO, D. D. Biodiversity prospecting and benefit sharing: perspectives from the field. **Journal Ethnopharmacology**, v. 51, p. 1-15, 1996.
- SOLEREDER, H. **Systematic anatomy of the dicotyledons: a handbook for laboratories of pure and applied botany**. v. 2. Oxford: Clarendon Press, 1182 p, 1908.
- SOUZA, S. A.; MEIRA, M. R.; FIGUEIREDO, L. S.; MARTINS, E. R. Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 10, 2010.
- SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Isotermas de desorção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos estático e dinâmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 216-222, 2013.
- SPITZ, L. (ed.) **Soap Technology for the 1990's**, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1990.
- STERN, W. L. Comparative anatomy of xylem and phylogeny of Lauraceae. **Tropical Woods**, n. 100, p. 1-75, 1954.
- STRUMILLO, C; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1986, 448 p.
- SUÁREZ, C.; AGUERRE, R.; VIOLAZ, P. E. Analysis of the desorption isotherms of rough rice. **Lebensm. Wiss. U. Technol.**, v. 16, p.176-179, 1983.
- SUBHAN, N.; ALAM, M. A.; AHMED, F; SHAHID. I. J.; NAHAR, L.; SARKER, S. D. Bioactivity of *Excoecaria agallocha*. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18, n. 4, p. 521-526, 2008.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- TELEN, M. J.; KAUFMAN, R. E. The mature erythrocyte. In: LEE, G. R. *et al.* **Win-trobe's clinical hematology**. Baltimore: Williams & Wilkins, cap.10, p.193-227, 1999.
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JR., V.; PEDRO, M. A. M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.
- TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.252-264, 2007.
- TOLEDO, M. G. T. **Contribuição ao estudo da *Aniba rosaeodora* Ducke**. Curitiba, 1996. 62 p. (Monografia de Especialização), Universidade Federal do Paraná. 1996.
- TOLEDO, M. G. T. **Estudo botânico e fitoquímico de *Ocotea odorifera* (Vell.) Rohwer. (Lauraceae) da região metropolitana de Curitiba**. Curitiba, 110 p. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Paraná. 2000.

- TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal Food Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 350-359, 1990.
- TSAMI, E. Differential enthalpy of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 327-335, 1991.
- VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. (Eds.) **Water activity: influences on food quality**. New York: Academic Press. p. 1-61, 1981.
- VEIGA JUNIOR, V. F.; PINTO, A. C. O. Gênero *copaifera* L. **Química nova**, v. 25, n. 2, p. 273-86, 2002.
- VEIGA JUNIOR, V. F.; PINTO, A. C. O. Plantas medicinais: cura segura? **Química nova**, v. 28, p. 519-528, 2005.
- VENSKUTONIS, P. R. Effect of drying on the volatile constituents of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and sage (*Salvia officinalis*, L.). **Food Chemistry**, vol. 59, n. 2, p. 219-227, 1997.
- VERLET, N. Commercial aspects. In: HAY, R. K. M.; WATERMAN, P. G. (ed.) **Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production**. New York: Wiley, p. 137-174, 1993.
- VIEGAS JUNIOR; C.; BOLZANI, V. S.; BARREIRO, E. J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 326-337, 2006.
- VIEGAS, C. J. Terpenos com atividade inseticida: uma alternativa para o controle químico de insetos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 390-400, 2003.
- VIEIRA, R. F.; SILVA, S. R.; ALVES, R. B. N.; SILVA, D. B.; WETZEL, M. M. V. S.; DIAS, T. A. B.; UDRY, M. C.; MARTINS, R. C. **Estratégias para Conservação e Manejo de Recursos Genéticos de Plantas Medicinais e Aromáticas: Resultados da 1ª Reunião Técnica**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia/ Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA)/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 2002.
- VILLELA, G. G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. **Bioquímica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978.
- VOET, D.; VOET, J. G. **Biochemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269-282, 1991.
- WEED, R.I.; REED, C. F. Membrane alterations leading to red cell destruction. *American Journal of Medicine*, v. 41, p. 681-694, 1966.
- WEBB, P. A., ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micrometrics Instrument Corporation, USA, 1977. 301 p.

WEED, R. I.; REED, C. F. Membrane alterations leading to red cell destruction. **American Journal of Medicine**, v. 41, p. 681-694, 1966.

WERFF, H. VAN DER,; RICHTER, H. G. Toward and improved classification of *Lauraceae*. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, v. 8, p. 419 – 432, 1996.

WERFF, H. VAN DER. A key to the genera of Lauraceae in the New World, **Annals, Missouri Botanical Garden**, 78: 377-387. 1991.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo**. Belo Horizonte, Fundação Cristiano Otoni, v. 8, 1996.

WEXLER, A.; HASEGAWA, S. Relative Humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 °C to 50°C. **Journal Research Natural Bureau Standards**, v. 53, p. 19, 1954.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; WEISSER, H.; JUNG, G.; BIZOT, H.; DUCKWORTH, R. B. The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. **Journal Food Engineering**. v. 3, n. 1, p. 51-73, 1984.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review. **Journal Applied Chemistry**, n. 17, v. 9, p. 241-245, 1967.

ZAGO NETO, O. G.; DEL PINO, J. C. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico: Subprograma Educação para a Ciência (SPEC-PADCT), 72 p. IL., s.d. Disponível em:

http://www.nossofuturoroubado.com.br/arquivos/junho_09/quimica_dos_saboes.PDF. Acesso em set. 2012.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Hemolise>. Acesso em jun. de 2013

<http://www.splabor.com.br/>. Acesso em jun. 2013

<http://en.wikipedia.org/wiki/Safrole>. Acesso em nov. de 2012

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sabao>. Acesso em jun. 2012

www.thermopedia.com Acesso em nov. 2012

www.minitabbrasil.com.br/arquivos/doe.pdf. Acesso em ago. 2012

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A1 – Dados biométricos das sementes de puxuri

n	m	L	e	l	n	m	L	e	l	n	m	L	e	l	n	L	e	m	l
1	3,9978	44,4	12,8	20,4	26	4,3482	29,4	11,3	16,85	51	3,4038	3,4038	29,4	11,3	76	4,9919	39,25	11,4	17
2	3,8974	41	11	18	27	6,275	39,2	39,2	11,95	52	3,6375	3,6375	39,2	39,2	77	3,1187	35,4	12,45	18,5
3	3,4846	40,1	13,1	17,45	28	1,9374	39,55	10,45	16,8	53	2,7787	2,7787	39,55	10,45	78	3,3116	37,65	11,1	17,5
4	3,6352	36,5	10,6	16,5	29	3,3152	28,95	10,7	16,75	54	4,0862	4,0862	28,95	10,7	79	3,9697	38,45	12,75	17,25
5	6,0586	41,4	11	16,1	30	5,18	33,7	9,65	15,05	55	4,6198	4,6198	33,7	9,65	80	5,4944	39,2	10,8	17
6	2,3287	36,8	11,5	18,6	31	2,6698	41,5	11,35	17,6	56	3,797	3,797	41,5	11,35	81	3,1987	25	16,4	18,5
7	3,8085	36,6	12,7	18,9	32	3,9323	39	12,4	17,85	57	4,2731	4,2731	39	12,4	82	3,4637	38,1	12,25	17,5
8	4,4595	39,2	12,45	17,8	33	3,5858	37	10,45	16,4	58	4,7134	4,7134	37	10,45	83	3,5657	38,45	10,15	17,25
9	5,1336	45,1	10	15,5	34	3,1928	40,7	11,85	16,4	59	2,1257	2,1257	40,7	11,85	84	3,9157	34,15	12,1	17
10	6,0209	41,3	14,15	18,3	35	4,2291	35	10,35	15,5	60	4,265	4,265	35	10,35	85	3,8483	36,75	11,35	18,5
11	3,9925	37,75	9,5	15,8	36	4,8562	38,6	12,1	17,3	61	4,3485	4,3485	38,6	12,1	86	4,2837	42,75	11,45	17,5
12	5,8152	35,3	9,6	15,65	37	2,6046	45,3	11,7	15,5	62	3,5338	3,5338	45,3	11,7	87	3,4845	43,45	11,2	17,25
13	4,742	40,85	10,25	17,6	38	4,2221	43,05	13,3	19,1	63	3,24	3,24	43,05	13,3	88	3,0949	46,65	11,25	17
14	5,5472	41	11,9	18,2	39	4,7723	34,55	12,2	19,2	64	2,1766	2,1766	34,55	12,2	89	3,0948	44,95	10,3	18,5
15	4,2019	38,4	12,4	17,2	40	4,9343	35,7	10,2	16,85	65	2,4245	2,4245	35,7	10,2	90	4,5046	31,5	8,05	17,5
16	4,767	38,8	12,7	17,7	41	3,2625	43,25	12,05	17,1	66	3,0816	3,0816	43,25	12,05	91	4,6816	37,05	12,1	17,25
17	3,3065	39,2	10,1	17,1	42	3,222	38,65	11,6	16,9	67	3,525	3,525	38,65	11,6	92	2,4549	30,85	9,65	17
18	3,8026	37,25	10,6	15,5	43	2,8881	37,4	9,5	14,75	68	2,3651	2,3651	37,4	9,5	93	4,7111	31,65	10,1	18,5
19	4,041	37,1	9,55	16,1	44	3,8015	37,4	9,5	14,75	69	4,3445	4,3445	37,4	9,5	94	4,4279	43,6	10	17,5
20	3,4962	37,95	9,45	16,1	45	2,9541	39,95	11,8	17,45	70	3,4523	3,4523	39,95	11,8	95	3,6282	37,45	9,55	17,25
21	3,4959	40,6	11,25	16,5	46	6,034	37,25	13	18	71	2,3398	2,3398	37,25	13	96	3,1521	39,15	11,55	17
22	5,606	34,2	10,4	16,1	47	3,081	39,35	11,1	16,3	72	4,2984	4,2984	39,35	11,1	97	3,8584	28,75	9,7	18,5
23	4,8673	40,3	11,35	17,2	48	3,9542	36,15	9,85	15,65	73	2,9896	2,9896	36,15	9,85	98	3,3089	40,95	10,65	17,5
24	4,1138	35,9	12,2	17,75	49	5,1083	37,7	12,2	17,55	74	4,3486	4,3486	37,7	12,2	99	5,7252	42,65	12,6	17,25

N = número de ordem; m = massa; L = comprimento; e = espessura, l = largura

APÊNDICE B

Tabela B1 – Dados da cinética de secagem de sementes de puxuri T = 50°C

Corrida experimental: nº 1		Data:	Início: 09:00
Condições operacionais no secador			
Temperatura (°C): 50		Material: Sementes de puxuri	Carga (g): 500,20
Tempo de secagem (min.): 480		Forma: Sementes inteiras	Umidade relativa (%): 34,9
Processo de secagem			
Área da bandeja (cm ²):		Velocidade do ar (m/s):	Massa sólido seco (g): 404,72
Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Massa (g)	Observação
09:10 (10)	51	499,51	
09:20 (10)	48	497,37	
09:30 (10)	46	494,95	
09:40 (10)	60	492,65	
09:50 (10)	55	489,65	
10:00 (10)	51	486,19	
10:20 (20)	46	480,90	
10:40 (20)	55	476,10	
11:00 (20)	54	470,31	
11:30 (30)	50	460,33	
12:00 (30)	48	455,54	
12:40 (40)	48	447,86	
13:30 (50)	53	433,00	
14:30 (60)	45	424,35	
15:40 (70)	53	412,97	
17:00 (80)	48	399,60	

Tabela B2 – Dados da cinética de secagem de sementes de puxuri T = 70°C

Corrida experimental: nº 2	Data: 06/06/2012	Início: 09:00	
Condições operacionais no secador			
Temperatura (°C): 70	Material: Sementes de puxuri	Carga (g): 500,90	
Tempo de secagem (min.): 480	Forma: Sementes inteiras	Umidade relativa (%): 34,9	
Processo de secagem			
Área da bandeja (cm ²):	Velocidade do ar (m/s): 0,5	Massa sólido seco (g): 404,72	
Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Massa (g)	OBSERVAÇÃO
09:10 (10)	69	498,48	
09:20 (10)	70	488,89	
09:30 (10)	71	480,64	
09:40 (10)	71	472,06	
09:50 (10)	71	466,68	
10:00 (10)	70	460,72	
10:20 (20)	70	449,85	
10:40 (20)	71	438,84	
11:00 (20)	72	432,00	
11:30 (30)	70	419,13	
12:00 (30)	71	404,56	
12:40 (40)	71	398,36	
13:30 (50)	70	387,08	
14:30 (60)	72	376,45	
15:40 (70)	72	365,08	
17:00 (80)	70	356,46	

Tabela B3 – Dados da cinética de secagem de sementes de puxuri T = 90°C

Corrida experimental: nº 3		Data:		Início: 09:00	
Condições operacionais no secador					
Temperatura (°C):		Material: Sementes de puxuri		Carga (g): 500,20	
Tempo de secagem (min.): 480		Forma: Sementes inteiras		Umidade relativa (%): 34,9	
Processo de secagem					
Área da bandeja (cm ²):		Velocidade do ar (m/s): 0,5		Massa sólido seco (g): 404,72	
Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Massa (g)	Observações		
09:10 (10)	92	492,01			
09:20 (10)	91	479,64			
09:30 (10)	91	477,21			
09:40 (10)	91	460,74			
09:50 (10)	92	452,24			
10:00 (10)	92	442,97			
10:20 (20)	92	427,85			
10:40 (20)	90	416,67			
11:00 (20)	91	408,38			
11:30 (30)	91	398,51			
12:00 (30)	91	389,26			
12:40 (40)	91	380,13			
13:30 (50)	91	369,78			
14:30 (60)	92	360,46			
15:40 (70)	91	351,72			
17:00 (80)	91	342,36			

APÊNDICE C

Tabela C1 – Dados da secagem convectiva de folhas de puxuri no secador de bandeja a 60°C

t	M1	M2	M3	X1	X2	X3	X1bu	X2bu	X3bu	XR1	XR2	XR3	XRM	W
0	83,70	75,63	80,67	1,834	1,840	1,821	64,719	64,789	64,547	1,000	1,000	1,000	1,000	0,382
10	79,84	71,52	68,40	1,704	1,686	1,392	63,014	62,766	58,187	0,929	0,916	0,764	0,870	0,382
20	76,47	68,69	61,83	1,590	1,579	1,162	61,384	61,232	53,744	0,867	0,858	0,638	0,788	0,382
30	73,55	65,67	55,17	1,491	1,466	0,929	59,850	59,449	48,160	0,813	0,797	0,510	0,707	0,362
40	70,92	63,07	49,52	1,402	1,368	0,731	58,362	57,777	42,246	0,764	0,744	0,402	0,637	0,334
50	68,25	60,15	44,17	1,311	1,259	0,544	56,733	55,727	35,250	0,715	0,684	0,299	0,566	0,303
60	65,22	57,35	40,39	1,209	1,154	0,412	54,722	53,566	29,190	0,659	0,627	0,226	0,504	0,273
80	59,66	51,91	35,63	1,020	0,949	0,246	50,503	48,700	19,731	0,556	0,516	0,135	0,402	0,215
100	53,96	46,27	33,41	0,827	0,738	0,168	45,274	42,447	14,397	0,451	0,401	0,092	0,315	0,166
120	46,20	38,29	32,33	0,565	0,438	0,130	36,082	30,452	11,537	0,308	0,238	0,072	0,206	0,125
140	41,55	34,53	32,06	0,407	0,297	0,121	28,929	22,879	10,792	0,222	0,161	0,066	0,150	0,093
160	38,47	32,57	31,94	0,303	0,223	0,117	23,239	18,238	10,457	0,165	0,121	0,064	0,117	0,068
190	35,24	30,96	31,88	0,193	0,163	0,115	16,203	13,986	10,289	0,105	0,088	0,063	0,086	0,041
230	33,16	29,90	31,64	0,123	0,123	0,106	10,947	10,936	9,608	0,067	0,067	0,058	0,064	0,019
270	33,04	29,80	31,49	0,119	0,119	0,101	10,623	10,638	9,178	0,065	0,065	0,055	0,062	0,007
310	32,99	29,72	31,48	0,117	0,116	0,101	10,488	10,397	9,149	0,064	0,063	0,055	0,061	0,001
350	32,99	29,72	31,48	0,117	0,116	0,101	10,488	10,397	9,149	0,064	0,063	0,055	0,061	0,000

t é o tempo de secagem das folhas (min.); M1, M2 e M3 são as massas de sementes das amostras 1, 2 e 3, respectivamente (g); X1, X2 e X3 são os teores de umidade na base seca (kg de água/kg de sólido seco); X1bu, X2bu e X3bu são os teores de umidade na base úmida (%); XR1, XR2 e XR3 são os teores de umidade adimensionais em base seca; XRM corresponde ao teor de umidade adimensional médio; W é o fluxo de secagem médio (mg/cm².min.)

Tabela C2 – Dados da secagem convectiva de sementes de puxuri de bandeja a 50, 70 e 90°C

t	M50	Xbs50	Xbu50	Xr50	W50	M70	Xbs70	Xbu70	Xr70	W70	M90	Xbs90	Xbu90	Xr90	W90	Wr50	Wr70	Wr90	XRm
0	499,80	0,697	41,06	1,00	0,8847	500,90	0,82	45,02	1,00	2,1585	500,20	0,84	45,76	1,00	3,2843	1,000	1,000	1,000	1,00
10	499,51	0,696	41,03	1,00	0,8174	498,48	0,81	44,75	0,99	2,0303	492,01	0,81	44,86	0,97	2,9539	0,924	0,941	0,899	0,98
20	497,37	0,688	40,77	0,99	0,7585	488,89	0,78	43,67	0,95	1,9105	479,64	0,77	43,44	0,91	2,6607	0,857	0,885	0,810	0,95
30	494,95	0,680	40,48	0,98	0,7069	480,64	0,75	42,70	0,91	1,7986	467,21	0,72	41,93	0,86	2,4004	0,799	0,833	0,731	0,91
40	492,65	0,672	40,21	0,96	0,6616	472,06	0,71	41,66	0,87	1,6941	460,74	0,70	41,12	0,83	2,1694	0,748	0,785	0,661	0,89
50	489,65	0,662	39,84	0,95	0,6218	466,68	0,69	40,99	0,85	1,5964	452,24	0,67	40,01	0,79	1,9643	0,703	0,740	0,598	0,86
60	486,19	0,650	39,41	0,93	0,5866	460,72	0,67	40,22	0,82	1,5052	442,97	0,63	38,75	0,75	1,7820	0,663	0,697	0,543	0,84
80	480,90	0,632	38,74	0,91	0,5280	449,85	0,63	38,78	0,77	1,3402	427,85	0,58	36,59	0,69	1,4761	0,597	0,621	0,449	0,79
100	476,10	0,616	38,13	0,88	0,4818	438,84	0,59	37,24	0,72	1,1961	416,67	0,54	34,89	0,64	1,2342	0,545	0,554	0,376	0,75
120	470,31	0,597	37,36	0,86	0,4448	432,00	0,57	36,25	0,69	1,0701	408,38	0,51	33,57	0,60	1,0424	0,503	0,496	0,317	0,72
150	460,33	0,563	36,01	0,81	0,4020	419,13	0,52	34,29	0,64	0,9101	398,51	0,47	31,92	0,56	0,8260	0,454	0,422	0,251	0,67
180	455,54	0,546	35,33	0,78	0,3696	404,56	0,47	31,93	0,57	0,7790	389,26	0,43	30,30	0,52	0,6716	0,418	0,361	0,205	0,62
220	447,86	0,520	34,22	0,75	0,3367	398,36	0,45	30,87	0,54	0,6401	380,13	0,40	28,63	0,48	0,5308	0,381	0,297	0,162	0,59
270	433,00	0,470	31,97	0,67	0,3056	387,08	0,41	28,85	0,49	0,5104	369,78	0,36	26,63	0,43	0,4200	0,345	0,236	0,128	0,53
330	424,35	0,441	30,58	0,63	0,2765	376,45	0,37	26,84	0,45	0,4004	360,46	0,33	24,74	0,39	0,3406	0,312	0,186	0,104	0,49
400	412,97	0,402	28,67	0,58	0,2485	365,08	0,33	24,56	0,40	0,3142	351,72	0,30	22,86	0,35	0,2851	0,281	0,146	0,087	0,44
480	399,60	0,357	26,28	0,51	0,2212	356,46	0,29	22,74	0,36	0,2504	342,36	0,26	20,76	0,31	0,2446	0,250	0,116	0,074	0,39

t é o tempo de secagem das sementes (min.); M50, M70 e M90 são as massas de sementes secadas a 50, 70 e 90°C, respectivamente (g); Xbs50, Xbs70 e Xbs90 são os teores de umidade na base seca das sementes secadas a 50, 70 e 90°C, respectivamente (kg de água/kg de sólido seco); Xbu50, Xbu70 e Xbu90 são os teores de umidade na base úmida (%); W50, W70 e W90 são os fluxos de secagem nas temperaturas 50, 70 e 90, respectivamente (mg/cm².min.); Wr50, Wr70 e Wr90 são os fluxos adimensionais de secagem e XRm é o teor de umidade adimensional médio.

Tabela C1 – Dados de sorção de sementes em pó de puxuri a UEH = 15°C

Substância	Temperatura de equilíbrio de 15°C					
	UR equil.	aw	Xe1	Xe2	Xe3	Xe média
NaOH	9,570	0,0957	0,0640	0,0625	0,0647	0,0637
LiCl	11,300	0,1130	0,0809	0,0746	0,0754	0,0770
CH ₃ COOK	23,400	0,2340	0,1068	0,1046	0,1050	0,1055
MgCl ₂ .6H ₂ O	33,300	0,3330	0,1183	0,1184	0,1185	0,1184
K ₂ CO ₃	43,150	0,4315	0,1289	0,1290	0,1263	0,1280
NaNO ₂	66,500	0,6650	0,1744	0,1701	0,1722	0,1722
NaCl	75,610	0,7561	0,1989	0,1987	0,1994	0,1990
KCl	85,920	0,8592	0,2379	0,2337	0,2359	0,2358

Tabela C2 – Dados de sorção de sementes em pó de puxuri a UEH = 25°C

Substância	Temperatura de equilíbrio de 25°C					
	UR equil.	aw	Xe1	Xe2	Xe3	Xe média
NaOH	8,240	0,0824	0,0509	0,0507	0,0508	0,0508
LiCl	11,300	0,1130	0,0606	0,0606	0,0608	0,0607
CH ₃ COOK	23,000	0,2300	0,0800	0,0802	0,0807	0,0803
MgCl ₂ .6H ₂ O	32,780	0,3278	0,0856	0,0856	0,0858	0,0857
K ₂ CO ₃	43,200	0,4320	0,0914	0,0911	0,0912	0,0912
NaNO ₂	66,500	0,6650	0,1337	0,1340	0,1338	0,1338
NaCl	75,290	0,7529	0,1700	0,1700	0,1701	0,1700
KCl	84,340	0,8434	0,2104	0,2103	0,2101	0,2103

Tabela C3 – Dados de sorção de sementes em pó de puxuri a UEH = 35°C

Substância	Temperatura de equilíbrio de 35°C					
	UR equil.	aw	Xe1	Xe2	Xe3	Xe média
NaOH	6,920	0,0692	0,0410	0,0418	0,0416	0,0415
LiCl	11,250	0,1250	0,0549	0,0541	0,0550	0,0547
CH ₃ COOK	23,000	0,2300	0,0700	0,0700	0,0700	0,0700
MgCl ₂ .6H ₂ O	32,050	0,3205	0,0751	0,0754	0,0745	0,0750
K ₂ CO ₃	41,500	0,4150	0,0846	0,0851	0,0848	0,0848
NaNO ₂	62,800	0,6280	0,1261	0,1236	0,1227	0,1241
NaCl	74,870	0,7487	0,1611	0,1611	0,1612	0,1612
KCl	82,950	0,8295	0,1852	0,1844	0,1836	0,1844

APÊNDICE D

D1 – Análise de variância (ANOVA)

Com o objetivo de verificar se os teores de safrol são estatisticamente iguais, obtidos na extração de sementes, ramos finos e folhas de puxuri, por diferentes procedimentos experimentais, faz-se uma análise de variância e realiza-se um teste estatístico de comparação de médias (teste “t” de *Student*).

Consideram-se os seguintes tratamentos: **PE** (teores de safrol obtidos a partir das sementes de puxuri, de acordo com o planejamento de Box-Behnken); **RA** (safrol obtido de ramos finos de puxuri); **FO** (safrol obtido de folhas de puxuri) e **SS** (teor de safrol a partir de sementes moídas de puxuri secadas previamente em secador de bandejas a 50, 70 e 90°C).

Na Tabela D1 constam os teores de safrol obtidos conforme os tratamentos efetuados nas sementes e partes aéreas da planta.

A Tabela D2 consiste na tabela de análise de variância (ANOVA) relativa aos dados de teor de safrol observados na Tabela D1, obtida conforme Montgomery (2009).

Tabela D1 – Teor de safrol (%) contido no óleo essencial de puxuri

	Tratamentos			
	PE	RA	FO	SS
	60,92	31,96	46,69	70,47
	69,95	40,74	33,85	71,12
	62,73	51,11	46,09	69,59
	60,88	40,26	35,34	
	62,52	37,12	36,83	
	61,56			
	62,20			
	60,46			
	63,86			
	66,23			
	60,39			
	61,41			
	63,05			
	59,76			
	61,36			
Soma	937,28	201,19	198,80	211,18
Média ±	62,48 ±	40,24 ±	39,76 ±	70,39 ±
Desvio-Padrão	2,623	7,010	6,150	0,768

Tabela D2 – Análise de variância dos dados da Tabela D1

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	3	3795,3	1265,1	68,12	0,000
Resíduo	24	446,4	18,6		
Total	27	4241,7			

GL: Graus de liberdade; **SQ:** Soma de quadrados; **QM:** Quadrado médio; **F:** Estatística (Fisher); **p:** Probabilidade de significância

D2 – Comparação de médias: teste “t” de Student:

Para realizar a comparação de médias, são formuladas as seguintes hipóteses:

H_0 : As médias de teor de safrol são iguais, ou seja, não são influenciadas pelos tratamentos;

H_1 : Pelo menos o teor de safrol médio de um dos tratamentos é diferente dos demais.

O teste “t” para número de repetições diferentes por tratamento é dado pela Equação D1:

$$dms_{[r_1, r_2]} = t \times \sqrt{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) QMR} \quad (D1)$$

Onde:

dms é a diferença mínima significativa, t é o valor tabelado da estatística de teste de Student; QMR representa o quadrado médio do resíduo – ANOVA e r_1 e r_2 são o número de repetições em cada tratamento, para cada par de médias comparadas.

O valor tabelado de “t” para uma confiança de 95% e consequente nível de significância ($\alpha = 0,05$) e ainda com 24 graus de liberdade é igual a 2,064 (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005).

Consideram-se, para a montagem da Tabela D3, as médias e a notação indicadas a seguir:

Tratamento	PE	RA	FO	SS
Repetições	15	5	5	3
Médias	62,48	40,24	39,76	70,39
Notação	A	B	C	D

Assim, com base na Equação D1:

O cálculo de dms (diferença mínima significativa) em função do valor tabelado de “t”, do número de repetições em cada tratamento e do valor de QMR (quadrado médio do resíduo – Tabela D2) é realizado por:

$$dms_{[15,5]} = 2,064 \sqrt{\left(\frac{1}{15} + \frac{1}{5}\right)} 18,6 = 4,597$$

$$dms_{[15,3]} = 2,064 \sqrt{\left(\frac{1}{15} + \frac{1}{3}\right)} 18,6 = 5,63$$

$$dms_{[5,5]} = 2,064 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)} 18,6 = 5,63$$

$$dms_{[5,3]} = 2,064 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{3}\right)} 18,6 = 6,50$$

D3 – Construção da tabela de comparação de médias

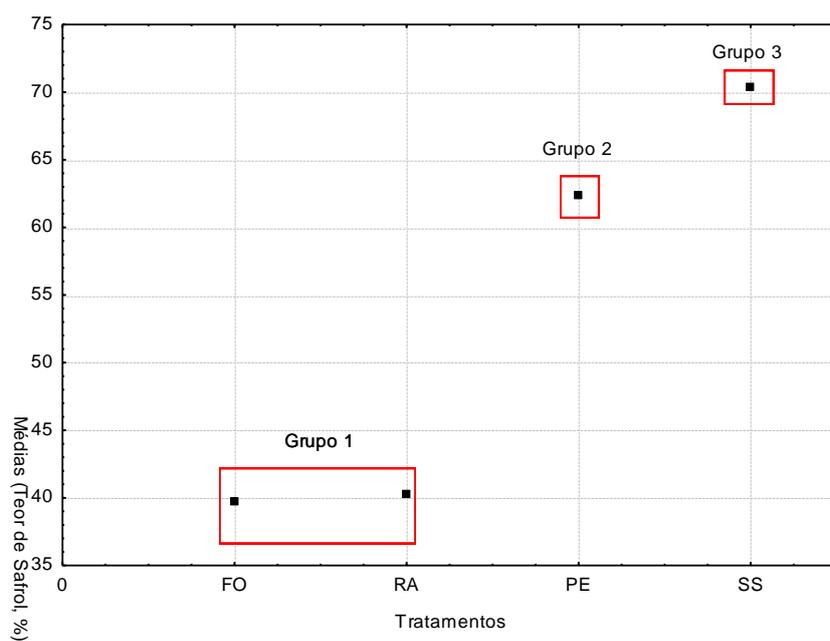
A análise dos dados e a interpretação do resultado da Tabela D3 baseiam-se na comparação entre as médias, duas a duas, do teor de safrol, conforme os tratamentos, e o valor do dms. Se o valor do módulo da diferença entre as médias for maior ou igual ao dms, as médias são diferentes. Caso contrário, as médias são iguais, como acontece com os teores de safrol contido nos ramos finos e nas folhas de puxuri.

Tabela D3 – Comparação de médias

Comparação	r ₁	r ₂	dms	Resultado: as médias são....
A – B = 22,24	15	5	4,597	Diferentes
A – C = 22,72	15	5	4,597	Diferentes
A – D = 7,91	15	3	5,63	Diferentes
B – C = 0,48	5	5	5,63	Iguais
B – D = 30,15	5	3	6,5	Diferentes
C – D = 30,63	5	3	6,5	Diferentes

D4 – Gráfico das médias

A Figura D1 é uma representação gráfica das médias em função dos tratamentos. Pelo exame da Figura D1 conclui-se que o melhor grupo é o 3 pois possui a maior média, ou seja, maior teor médio de safrol.

**Figura D1** – Gráfico de médias