

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**AVALIAÇÃO DO TEOR E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO  
ESSENCIAL DE PLANTAS MEDICINAIS SUBMETIDAS A  
PROCESSOS DE SECAGEM E ARMAZENAMENTO**

**FRANCELI DA SILVA**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**AVALIAÇÃO DO TEOR E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO  
ESSENCIAL DE PLANTAS MEDICINAIS SUBMETIDAS A  
PROCESSOS DE SECAGEM E ARMAZENAMENTO**

**FRANCELI DA SILVA**  
*Engenheira Agrônoma*

*Tese de doutorado submetida à banca  
examinadora para obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Agrícola,  
na área de concentração em  
Tecnologia Pós Colheita.*

**Orientador: Prof. Dr. Kil Jin Park**

**Co-orientador: Dr. Pedro Mellilo Magalhães**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38a Silva, Franceli da  
Avaliação do teor e da composição química do óleo  
essencial de plantas medicinais submetidas a processos  
de secagem e armazenamento / Franceli da Silva.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Kil Jin Park.  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. *Calendula officinalis*. 2. Plantas medicinais. 3.  
Ervas. 4. Tecnologia pós-colheita. 5. Plásticos na  
embalagem. 6. Alimentos – Conservação. 7. Secagem.  
I. Park, Kil Jin. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

RMS

Titulo em Inglês: *Evaluation of the text and the chemical composition of the  
essential oil of medicinal plants submitted the processes of  
drying and storage.*

Palavras-chave em Inglês: *Calendula officinalis*, Medical plants, Herbs,  
Postharvest technology, Plastics in packaging, Food  
conservation e Drying

Área de concentração: Tecnologia Pós-Colheita

Titulação: Doutora em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Débora Cristina Castellani, Alexandre Américo Almassy  
Junior, Glyn Mara Figueira e Fernanda Xidieh Murr

Data da defesa: 22/02/2005

## *Som da Flor*

*Letra e música: Marisa Molchansky*

*Caminhando os verdes olhos de mar*

*Vão buscando algo salutar*

*Produzindo tanta vida em si*

*Espalhando o verde por ai*

*A brotar, no olhar*

*A trilhar a longa jornada*

*Colorindo o sentimento nú*

*Vai levando aquele girassol*

*Nos cabelos caramelo e mel*

*Um sorriso tamanho do céu*

*A rodar todo o planeta*

*Semeando a terra*

*Sustentando a vida*

*A brotar na flor amarela*

*Uma estranha e bela*

*Forma de encantar*

*Bem - me- quer, maravilha*

*Amargar, mesma trilha*

*Doce mar de plantar*

*As irmãs Terra e Ar...*

*“A todos aqueles que, com ética e respeito, dedicam-se ao estudo das Plantas Medicinais e contribuem para o bem da Humanidade.”*

*Dedico*

*Se não houver frutos  
Valeu pela beleza das flores*

*Se não houver flores  
Valeu pela sombra das folhas*

*Se não houver folhas  
Valeu pela intenção da semente...*

*Henfil*

## ***Agradeço***

***Deus,***

*Por direcionar meu caminho e estar sempre me amparando.*

***Natureza,***

*Por permitir o meu crescimento pessoal e profissional através do contato direto com as minhas queridas plantas medicinais, que são muito especiais.*

***Em especial a Calêndula, Carqueja e Santa Maria***

*Pelo ensinamento diário da doação e do compartilhar*

***Meus pais, Francisco e Celina***

*Pelo alicerce que construíram junto comigo, grandes fortalezas na minha vida, amparo em todos os meus momentos.*

***Meu irmão, Froébio***

*Que sempre me acolhe com carinho, paciência e sempre me diz algo positivo.*

***Kil,***

*Pela orientação em todos os momentos, por acreditar e confiar em mim, pela oportunidade de aprendizado e desenvolvimento, por sua generosidade e compreensão.*

***Pedro,***

*Pela grande força em todos os momentos, pelo constante incentivo e por compartilhar dificuldades e comemorar conquistas.*

***FAPESP***

*Pela concessão da bolsa de pesquisa e por todo suporte durante a realização deste trabalho.*

***FEAGRI***

*Pela oportunidade de realizar o doutorado nesta faculdade.*

***CPQBA***

*Por conceder toda sua estrutura de pesquisa na área de plantas medicinais.*

***Sheila,***

*Pela presença constante na minha vida, sempre torcendo, vibrando e me ajudando a caminhar, dividindo e somando crescimento.*

***Marisa,***

*Pela harmonia conquistada, por colocar música na minha vida.*

***As minhas querida amigas e estagiárias,***

*Marina, Ana Paula Couto, Ana Paula, Natália, Paula Coria, Stephania e Éricka*  
*Sempre dispostas a aprender e ajudar constantemente.*

***Meus eternos amigos,***

*Gaby, Alexandre, Cintia, Reginalda, Flávia e Silvana, pelo acolhimento, carinho e*  
*apoio ao longo da minha vida.*

***Aos colegas de trabalho,***

*Dos laboratórios de agrotecnologia, química orgânica e microbiologia do CPQBA, pela ajuda nas análises,*  
*por dividir o laboratório e partilhar conhecimento.*

***Aos meus amigos da Feagri,***

*Brod, Rafael, Ana Paula, Juliana, Wigberto, pela disposição em ajudar sempre, pela convivência divertida e*  
*pelos bons momentos compartilhados.*

***Aos meus amigos do Departamento de Agrotecnologia,***

*Glyn, Ílio, Simei, Pedro, Benício e Marcos, por toda contribuição, pelo trabalho em equipe, por compartilhar*  
*os computadores e pelo convívio alegre e divertido.*

***Ao pessoal do campo e da terceira idade,***

*Que muito contribuíram na produção e colheita da matéria prima deste trabalho.*

***A todos***

*Que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.*

***MUITO OBRIGADA.***

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
2.1 MATÉRIA PRIMA.....	3
2.1.1 <i>Calendula officinalis L. (Calêndula).....</i>	3
2.1.2 <i>Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker (Carqueja).....</i>	4
2.2 METABOLISMO SECUNDÁRIO.....	6
2.3 ÓLEO VOLÁTIL.....	9
2.3.1 <i>Importância econômica dos Óleos Essenciais.....</i>	10
2.3.2 <i>Fatores que influenciam a produção e a variabilidade de óleos essenciais.....</i>	11
2.3.3 <i>Propriedades do óleo essencial e sua utilização.....</i>	14
2.3.4 <i>Extração de óleo volátil.....</i>	14
2.3.5 <i>Análise dos óleos essenciais.....</i>	15
2.4 PROCESSO DE SECAGEM.....	16
2.4.1 <i>Importância do processo de secagem de plantas medicinais aromáticas.....</i>	16
2.4.2 <i>Conteúdo de umidade.....</i>	20
2.4.3 <i>Atividade de água.....</i>	21
2.4.4 <i>Modelos de isotermas.....</i>	25
2.4.5 <i>Teoria de Secagem.....</i>	30
2.4.6 <i>Mecanismos de migração de umidade.....</i>	33
2.4.7 <i>Curvas de secagem.....</i>	34
2.4.8 <i>Cinética de secagem.....</i>	38
2.4.9 <i>Migração de água por difusão.....</i>	40
2.4.10 <i>Energia de Ativação.....</i>	42
2.5 ARMAZENAMENTO DE PLANTAS MEDICINAIS.....	43
2.5.1 <i>Embalagens protetoras.....</i>	44
2.6 CONTROLE DE QUALIDADE MICROBIANO EM DROGAS VEGETAIS.....	45
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: CALÊNDULA.....	46
3.1.1 <i>Beneficiamento pós-colheita.....</i>	47
3.1.2 <i>Umidade de equilíbrio.....</i>	47
3.1.3 <i>Secador de coluna convectivo vertical.....</i>	48
3.1.4 <i>Estufa com circulação forçada de ar.....</i>	49
3.1.5 <i>Secador à gás.....</i>	49
3.1.6 <i>Extração de óleo volátil.....</i>	50
3.1.7 <i>Análises químicas.....</i>	51
3.1.8 <i>Armazenamento.....</i>	52
3.1.9 <i>Análise microbiológica.....</i>	53

3.2	OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: CARQUEJA .....	53
3.2.1	Beneficiamento pós-colheita.....	54
3.2.2	Umidade de equilíbrio .....	54
3.2.3	Secador de coluna convectivo vertical .....	55
3.2.4	Estufa com circulação forçada de ar.....	55
3.2.5	Secador à gás .....	55
3.2.6	Extração de óleo volátil.....	56
3.2.7	Análises químicas .....	56
3.2.8	Armazenamento .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>58</b>
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES DE CALÊNDULA .....	59
4.1.1	Obtenção da matéria prima: <i>Calendula officinalis</i> L. ( <i>calêndula</i> ).....	59
4.1.2	Umidade de equilíbrio .....	61
4.1.3	Curvas de secagem.....	65
4.1.4	Extração de óleo volátil.....	68
4.1.5	Composição Química .....	74
4.1.6	Análise Visual.....	77
4.1.7	Análise Microbiológica .....	80
4.1.8	Armazenamento .....	81
4.1.9	Análise química .....	87
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES DE CARQUEJA .....	92
4.2.1	Obtenção da matéria prima: <i>Baccharis genistelloides</i> var. <i>trimera</i> (Less). Baker ( <i>carqueja</i> ) .....	92
4.2.2	Umidade de equilíbrio .....	95
4.2.3	Curvas de secagem.....	99
4.2.4	Extração de óleo volátil.....	102
4.2.5	Composição química .....	107
4.2.6	Armazenamento .....	108
4.2.7	Análise química .....	113
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>117</b>
5.1	CONCLUSÕES: CALÊNDULA.....	117
5.2	CONCLUSÕES: CARQUEJA.....	118
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>133</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>139</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Rota Metabólica</i> .....	8
<i>Figura 2: Velocidade relativa de reações em função da atividade de água.</i> .....	22
<i>Figura 3: Histerese das isotermas de sorção.</i> .....	24
<i>Figura 4: Retenção de umidade.</i> .....	25
<i>Figura 5: Diagrama do processo de secagem.</i> .....	32
<i>Figura 6: Diagrama da migração de sólido no interior de um sólido.</i> .....	34
<i>Figura 7: Curva de secagem (exemplo).</i> .....	35
<i>Figura 8 - Secador convectivo vertical, esquema a esquerda com fluxo de ar vertical (dimensões em cm), e foto do secador utilizado no experimento.</i> .....	48
<i>Figura 9 – Estufa com circulação forçada de ar.</i> .....	49
<i>Figura 10 - Desenho do Secador a Gás (túnel de secagem), à esquerda, vista externa à direita, vista interna.</i> ...	49
<i>Figura 11 - Detalhe interno do secador a gás.</i> .....	50
<i>Figura 12 - Protótipo do aparelho extrator de óleo por arraste à vapor, (Ilustração feita por Oliveira,R.A.,2003)</i> .....	51
<i>Figura 13 - Embalagens protetoras: papel kraft, vidro e polietileno de baixa densidade, vista da esquerda para direita na figura.</i> .....	52
<i>Figura 14 - Vista interna do Ervanário, da esquerda para direita, material armazenado em embalagem kraft e polietileno de baixa densidade.</i> .....	53
<i>Figura 15 - Vista interna do Ervanário, material armazenado em embalagem vidro.</i> .....	53
<i>Figura 16 - Detalhe interno do secador a gás, disposição das bandejas de secagem ao longo do processo.</i> .....	55
<i>Figura 17 - Embalagens protetoras: papel kraft, vidro e polietileno de baixa densidade, vista da esquerda para direita na figura.</i> .....	57
<i>Figura 18 - Vista interna do Ervanário, da esquerda para direita, material armazenado em embalagem kraft e polietileno de baixa densidade.</i> .....	58
<i>Figura 19 - Vista interna do Ervanário, material armazenado em embalagem vidro.</i> .....	58
<i>Figura 20 – Mudanças de calêndula propagadas em tubetes.</i> .....	59
<i>Figura 21 – Campo experimental do cultivo de calêndula (início do cultivo).</i> .....	60
<i>Figura 22 – Campo experimental do cultivo de calêndula (floração).</i> .....	60
<i>Figura 23 - Vista parcial de algumas plantas do campo experimental.</i> .....	61
<i>Figura 24 - Modelo de PELEG e GAB ajustado aos valores experimentais (T = 30°C).</i> .....	64
<i>Figura 25 - Modelo de PELEG e BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T = 45°C).</i> .....	64
<i>Figura 26 - Modelo de PELEG, GAB e BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T=60°C).</i> .....	64
<i>Figura 27 - Curva de secagem de Calendula officinalis L. na temperatura de 30°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i> .....	66
<i>Figura 28 - Curva de secagem de Calendula officinalis L. na temperatura de 45°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i> .....	67
<i>Figura 29 - Curva de secagem de Calendula officinalis L. na temperatura de 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i> .....	67
<i>Figura 30 - Curvas de secagem experimentais de Calendula officinalis L. nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i> .....	67
<i>Figura 31 - Amostras da droga vegetal após a secagem. Observe da direita para esquerda no sentido vertical, temos as comparações entre os secadores, Estufa, Secador a gás, Secador Convectivo Vertical, de cima para baixo no sentido horizontal temos as comparações entre as temperaturas de secagem, 30, 45 e 60°C.</i> .....	78
<i>Figura 32 - Amostras da droga vegetal seca em Estufa, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.</i> .....	78
<i>Figura 33 - Amostras da droga vegetal seca em secador a gás, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.</i> .....	79
<i>Figura 34 - Amostras da droga vegetal seca em secador convectivo vertical, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.</i> .....	79
<i>Figura 35 - Calendula officinalis L. com focos de contaminação de lagartas (eclosão de ovos durante o processo de secagem).</i> .....	81
<i>Figura 36 - Teor de óleo de calêndula, seca em estufa, em diferentes embalagens ao longo do tempo.</i> .....	83

<i>Figura 37 - Teor de óleo de calêndula seca em secador a gás, e armazenadas em diferentes embalagens ao longo do tempo.</i>	85
<i>Figura 38 – Valores comparativos dos teores de delta-cadinene entre os processos de secagem e embalagens.</i>	87
<i>Figura 39 – Comportamento do delta cadinene em embalagem de vidro ao longo de um ano nos dois processos de secagem.</i>	88
<i>Figura 40 - Comportamento do delta cadinene em embalagem Kraft ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.</i>	89
<i>Figura 41 - Comportamento do delta cadinene em embalagem polietileno ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.</i>	89
<i>Figura 42 - Comportamento do delta cadinene em diferentes embalagens nas amostras secas em estufa.</i>	90
<i>Figura 43 - Comportamento do delta cadinene diferentes embalagens na secagem em secador a gás.</i>	91
<i>Figura 44 – Mudanças de carqueja propagadas em tubetes em casa de vegetação.</i>	93
<i>Figura 45 – Campo Experimental de cultivo de carqueja.</i>	94
<i>Figura 46 – Campo Experimental de carqueja.</i>	94
<i>Figura 47 – Modelo de GAB ajustado aos valores experimentais (T = 30 °C).</i>	97
<i>Figura 48 - Modelo de BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T = 45 °C).</i>	98
<i>Figura 49 - Modelo de GAB ajustado aos valores experimentais (T=60°C).</i>	98
<i>Figura 50 - Curva de secagem de Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker na temperatura de 30°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i>	101
<i>Figura 51 - Curva de secagem de Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker na temperatura de 45°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i>	101
<i>Figura 52 - Curva de secagem de Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker na temperatura de 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i>	101
<i>Figura 53 – Curvas de secagem experimentais de Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.</i>	102
<i>Figura 54 - Comportamento das diferentes embalagens ao longo do tempo, no processo de secagem em estufa.</i>	110
<i>Figura 55 - Comportamento das diferentes embalagens ao longo do tempo, no processo de secagem a gás.</i>	111
<i>Figura 56 – Comportamento do gleenol ao longo do tempo de armazenamento em diferentes embalagens e processos de secagem.</i>	113
<i>Figura 57 – Comportamento do gleenol (%) em embalagem de vidro ao longo de um ano nos dois processos de secagem.</i>	114
<i>Figura 58 - Comportamento do gleenol (%) em embalagem Kraft ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.</i>	114
<i>Figura 59 - Comportamento do gleenol (%) em embalagem de polietileno ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.</i>	115
<i>Figura 60 – Comportamento do gleenol (%) nas diferentes embalagens ao longo de um ano de armazenamento, no processo de secagem em estufa com circulação forçada de ar.</i>	115
<i>Figura 61 – Comportamento do gleenol (%) nas diferentes embalagens ao longo de um ano de armazenamento, no processo de secagem a gás.</i>	116

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Valores de atividade de água de acordo com a solução salina.</i>	47
<i>Tabela 2 - Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio.</i>	61
<i>Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros dos modelos empíricos.</i>	62
<i>Tabela 4 - Condições de secagem experimental da calêndula.</i>	65
<i>Tabela 5 - Constantes, erros e difusividades efetivas no modelo de Fick.</i>	65
<i>Tabela 6 - Valores de energia de ativação.</i>	65
<i>Tabela 7 - Médias dos teores de óleo em relação à matéria seca, obtida nos tratamento de secagem da calêndula, em função da temperatura e tipo de secador.</i>	68
<i>Tabela 8 - Valores percentuais de perda de óleo do produto seco em relação ao produto fresco.</i>	69
<i>Tabela 9 - Análise de variância dos teores de óleo de calêndula.</i>	70
<i>Tabela 10 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos diferentes secadores.</i>	70
<i>Tabela 11 -Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador convectivo vertical em diferente emperaturas.</i>	71
<i>Tabela 12 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula na estufa com circulação forçada de ar.</i>	71
<i>Tabela 13 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás em diferentes temperaturas.</i>	73
<i>Tabela 14 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos três secadores nas suas melhores temperaturas.</i>	73
<i>Tabela 15 - Composição química de Calêndula officinalis submetida a três temperaturas de secagem em três tipos de secadores.</i>	75
<i>Tabela 16 - Composição química de calêndula seca em secador converctivo vertical em diferentes temperaturas.</i>	76
<i>Tabela 17 - Teor de óleo volátil ao longo dos meses de armazenamento em três diferentes embalagens e dois processos de secagem.</i>	82
<i>Tabela 18 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás e em estufa, em diferentes embalagens.</i>	82
<i>Tabela 19 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula, seca na estufa em diferentes embalagens.</i>	83
<i>Tabela 20 -Valores médios dos teores de óleo de calêndula seca em secador a gás em diferentes embalagens.</i>	86
<i>Tabela 21 -Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio.</i>	95
<i>Tabela 22 - Estimativas dos parâmetros dos modelos empíricos.</i>	95
<i>Tabela 23 -Condições de secagem experimental de carqueja.</i>	99
<i>Tabela 24 - Constantes, erros e difusividades efetivas no modelo empírico.</i>	99
<i>Tabela 25 -Valores de energia de ativação.</i>	99
<i>Tabela 26 - Médias dos teores de óleo em relação à matéria seca, obtida nos tratamento de secagem da carqueja, em função da temperatura e tipo de secador.</i>	103
<i>Tabela 27 - Valores percentuais de perdas nos teores de óleo do produto seco em relação ao produto fresco.</i>	104
<i>Tabela 28 - Análise de variância do teor de óleo de carqueja.</i>	105
<i>Tabela 29 -Composição química de Baccharis genistelloides var. trimera (Less). Baker em três temperaturas de secagem em três tipos de secadores.</i>	107
<i>Tabela 30 -Teor de óleo volátil ao longo dos meses de armazenamento em estufa em diferentes embalagens e dois processos de secagem.</i>	109
<i>Tabela 31 - Valores médios dos teores de óleo de carqueja no secador a gás e em estufa em diferentes embalagens.</i>	109
<i>Tabela 32 - Valores médios dos teores de óleo de carqueja seca em secador a gás em embalagem de vidro e kfrat.</i>	111

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_w$ – atividade de água, adimensional	
$C_{LAGMUIR}$ - constante de LAGMUIR, definida pela equação.....	[4]
$C_{BET}$ - constante de BET, definida pela equação.....	[5]
$N_{BET}$ - constante da equação de BET, definida pela equação.....	[5]
$C_{BET\ LINEAR}$ - constante da equação de BET LINEAR, definida pela equação.....	[6]
$C_{GAB}$ - constante de GAB, definida pela equação.....	[7]
K - constante da equação de GAB, definida pela equação.....	[7]
$A_{HALSEY}$ - constante da equação de HALSEY, definida pela equação.....	[12]
$B_{HALSEY}$ - constante da equação de HALSEY, definida pela equação.....	[12]
$A_{OSWIN}$ - constante da equação de OSWIN, definida pela equação.....	[13]
$B_{OSWIN}$ - constante da equação de OSWIN, definida pela equação.....	[13]
$K_1$ - constante da equação de PELEG, definida pela equação.....	[14]
$k_2$ - constante da equação de PELEG, definida pela equação.....	[14]
$n_1$ - constante da equação de PELEG, definida pela equação.....	[14]
$n_2$ - constante da equação de PELEG, definida pela equação.....	[14]
k - constante da equação de HENDERSON, definida pela equação.....	[15]
$n_{HENDERSON}$ - constante da equação de HENDERSON, definida pela equação.....	[15]
$k_{HENDERSON}$ - constante da equação de HENDERSON, definida pela equação.....	[15]
$C_{HENDERSON}$ - constante de HENDERSON, definida pela equação.....	[15]
$C_{CHUNG}$ - constante da equação de CHUNG, definida pela equação.....	[16]
$D_{CHUNG}$ - constante da equação de CHUNG, definida pela equação.....	[16]
$E_{CHUNG}$ - constante da equação de CHUNG, definida pela equação.....	[16]
Wuni – adimensional de umidade	
E (%) - erro relativo, definida pela equação.....	[20]
$D_0$ – fator de Arrhenius.....	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
$E_a$ - energia de ativação.....	$[J \cdot mol^{-1}]$
R- constante universal dos gases.....	$[8,3144 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
T – temperatura absoluta.....	[K]
L - comprimento característico da amostra.....	[mm]
$P_0$ - peso inicial da amostra.....	[g]
P - peso final da amostra.....	[g]
PMs – peso da matéria seca.....	[g]
$P_{H_2O}$ – peso da água.....	[g]
$P_{H_2Oa}$ - pressão da água no alimento.....	[3]
VE - valor experimental.....	[21]
VP – valor teórico.....	[21]
$X_{eq}$ - umidade de equilíbrio	
$X_0$ - umidade inicial da amostra em base seca	

## LISTA DE ABREVIATURAS

Def- difusividade efetiva.....	[m <sup>2</sup> /s]
T- temperatura.....	[°C]
L - comprimento característico da amostra.....	[mm]
R <sup>2</sup> – variância	
P <sub>0</sub> - peso inicial da amostra.....	[g]
P - peso final da amostra.....	[g]
Ms - massa seca.....	[g]
P <sub>H2O</sub> - massa de água.....	[g]
t - tempo de secagem.....	[h]
UR - Umidade relativa.....	[%]
ne - número de dados experimentais	
VE - valor experimental	
VP - valor teórico	
SCV – secador convectivo vertical	
EST – estufa com circulação forçada de ar	
SG – secador a gás	
PIB – Produto Interno Bruto	
OMS – Organização Mundial de Saúde	
ISO – International Standard Organization	

## RESUMO

No Brasil o uso terapêutico de plantas medicinais está cada vez mais crescente. Várias empresas nacionais e internacionais empregam matéria-prima vegetal na elaboração de seus produtos, o que torna indispensável o cultivo comercial e o beneficiamento pós-colheita destas espécies. O objetivo deste trabalho foi estudo pós-colheita de duas espécies medicinais de importância econômica, a calêndula (*Calendula officinalis* L.) e a carqueja (*Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker var. *trimera* (Less). Backer). Nas duas espécies foi avaliado o melhor processo de secagem, utilizando três diferentes secadores, secador convectivo vertical, secador a gás e estufa com circulação forçada de ar, em três diferentes temperaturas, 30, 45 e 60°C, bem como o armazenamento das mesmas em três embalagens diferentes, polietileno de baixa densidade, vidro e papel kraft. Os processos de secagem foram avaliados em função do teor de óleo essencial de cada espécie e sua composição química. As isotermas e as curvas de secagem foram levantadas e tratadas com os modelos matemáticos, Bet, Bet linear, Peleg, Gab, Hasley, Lagmuir, Oswin, Henderson e Chung. As diferentes temperaturas não interferiram nos parâmetros avaliados, quanto ao óleo de calêndula, em todos os secadores, mas diferiram entre os diferentes secadores utilizados, sendo que, entre os secadores o que manteve os maiores teores de óleo de calêndula foi o secador convectivo vertical. No caso da carqueja, não houve diferenças relacionadas com as temperaturas e nem com os tipos de secadores. Ao longo do armazenamento, a embalagem Kraft foi a que melhor preservou a integridade física e química do produto, assim como, manteve o teor de óleo ao longo de um ano de armazenamento nas duas espécies.

Palavras chaves: calêndula, carqueja, erva de santa maria, atividade de água, difusividade efetiva, embalagem, conservação.

## ABSTRACT

In Brazil, the therapeutical use of medicinal plants is increasing each time. Some national and international companies use vegetal raw material in the elaboration of its products, so the commercial cultivation and the improvement of harvest of these species becomes indispensable. The objective of this work was to study post-harvest of two medicinal species with economic importance: calendula (*Calendula officinalis* L.) and carqueja (*Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less.) Baker). In these two species the best process of drying was evaluated, using three different dryers, convective vertical dryer, the gas dryer, and oven with forced air circulation, with three different temperatures, 30, 45 and 60°C, as well as using three different packing materials: polyethylene of low density, glass and kraft paper. The drying processes was evaluated in relation of the essential oil and its chemical composition of species. The isotherms and the drying curves were obtained and treated with mathematical model, Bet, Bet linear, Peleg, Gab, Hasley, Lagmuir, Oswin, Henderson e Chung. The differents temperatures did not show the difference in the process of drying in calendula in each different driers, but they differed among the driers, and the drier that kept more oil content of calendula was the convective vertical dryer. In the case of carqueja, no differences were found in the different temperatures or the different driers used in drying. During the storage, the kraft packing material was the one that better preserved the physical and chemical integrity of the product, as well as, it kept the oil content throughout one year of storage time for these two species.

Words keys: calendula, carqueja, erva de santa maria, water activity, effective diffusivity, packing, conservation.

## 1 INTRODUÇÃO

Acredita-se que a utilização de plantas medicinais como terapia preventiva e curativa seja tão antiga quanto o próprio ser humano (MARTINS et al., 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 na terapêutica convencional.

Nos últimos vinte anos no Brasil, país com a maior diversidade vegetal do mundo, o número de informações sobre plantas medicinais tem crescido apenas 8% anualmente (SIANI, 2003). Isso mostra que em um país biologicamente tão rico, mas com ecossistemas tão ameaçados, pesquisas com plantas medicinais devem ser incentivadas. Afinal, elas poderiam levar à reorganização das estruturas de uso dos recursos naturais (em vista da necessidade de sua extração estar associada aos planos de manejo) e à elevação do PIB, visto que há grande tendência mundial de aumento na utilização de fitoterápicos.

O mercado mundial de fitoterápicos é estimado em mais de US\$ 20 bilhões anuais e, somente na Europa, atinge cerca de US\$ 7 bilhões ao ano, sendo que a Alemanha é responsável por cerca de 50% desse total. Segundo estimativa feita pela *PhytoPharm Consulting* em Berlim, até o ano de 2007 a fitoterapia deve movimentar cerca de US\$ 47 bilhões anualmente. No Brasil, em 1998, os produtos naturais na saúde foram responsáveis pelo controle de 5,5% do mercado total de medicamentos, o que representa algo em torno de US\$ 566 milhões. Em 2000, foram negociados US\$ 700 milhões e a previsão é de R\$ 1 bilhão nos próximos 10 anos (SIANI, 2003).

Existe hoje a preocupação com a qualidade do produto a ser consumido e a reformulação no conceito de qualidade de vida. Neste contexto, a cadeia produtiva de plantas medicinais, que segue desde o cultivo até a comercialização deve ser muito bem estudada em todas as etapas do processo, para que o conjunto proporcione o medicamento final de qualidade e eficiência.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, na resolução RDC nº. 48 de 16/03/04, que dispõe sobre o registro de medicamento, apresenta ressalvas à droga vegetal, entre outros subtópicos, preconiza:

*“...apresentar relatório descritivo dos métodos de secagem, estabilização (quando empregados) e conservação utilizados, com seus devidos controles, próprios ou do fornecedor...”*

As indústrias que não priorizarem estas normas poderão ao longo do tempo sair do mercado por falta de informação e conseqüentemente qualidade da matéria-prima vegetal.

O material vegetal seco é empregado devido à sua maior estabilidade química, no entanto, exige cuidados especiais, a fim de interromper os processos metabólicos que ocorrem após a colheita da planta. Assim, cada passo do processamento deve ser visto sob dois pontos de vista. O primeiro como a atitude que faz parte do conjunto de ações e, o segundo, como a atitude que pode ser otimizada, objetivando preservar a qualidade do produto, através de um planejamento adequado (SIMOES et al., 1999), exemplo: secagem e armazenamento do material vegetal.

As pesquisas, no âmbito nacional, na área de processamento pós-colheita ainda são insuficientes. Como citado pela Academia Brasileira de Ciências (1998), programas de pesquisa que abordam o tema plantas medicinais devem ser necessariamente formados por equipes multidisciplinares, daí a provável causa da morosidade na produção de trabalhos científicos e tecnológicos com tais características.

Muitas plantas possuem compostos economicamente importantes, tais como, óleos essenciais, alcalóides, resinas, taninos, ceras e outros (BALANDRIN et al., 1985). No entanto, muitas espécies de plantas nunca foram observadas quanto a seus constituintes químicos e biologicamente ativos, e espera-se que novas fontes de materiais com potencial comercial sejam descobertas. Assim, diante da possibilidade de descoberta de novos compostos com atividade terapêutica ou da busca de formulações mais simples, com menor custo e, portanto, mais acessíveis à maioria das populações a OMS, em 1978, recomendou a seus países membros que desenvolvessem pesquisas visando o estudo da flora medicinal. Atendendo a esse apelo, o Ministério da Saúde, no Brasil, criou a Portaria n.º 212 (11/09/81), sobre “Diretrizes e Prioridades em Saúde”, em que se inclui o estudo multidisciplinar de plantas medicinais (MING, 1994).

Embora se note a crescente demanda no mercado de fitoterápicos, este tem sido atendido, na maioria das vezes, com matéria-prima sem padronização, de qualidade duvidosa e ainda fruto do extrativismo sem critérios. Tecnologias de produção, incluindo o cultivo da

matéria-prima, bem como os processos de secagem de espécies medicinais, são de extrema importância considerando ainda a necessidade de se atender aos padrões exigidos pela legislação vigente nos campos da química, das indústrias farmacêuticas e alimentícia, e para entrar no mercado nacional e internacional. De fato, a busca por produtos com qualidade, que garantam a segurança e a eficácia das substâncias ativas destas plantas é a razão maior deste esforço.

Neste contexto, os principais objetivos deste trabalho, foram investigar e otimizar a produção da matéria-prima vegetal, através de técnicas que proporcionem a preservação da qualidade ao longo da cadeia produtiva, através da pesquisa dos processos de secagem e armazenamento da droga vegetal .

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Matéria Prima**

#### **2.1.1 *Calendula officinalis* L. (Calêndula)**

A calêndula é uma planta bem versátil, pelo fato de parecer estar em flor durante todo o ano, recebeu o nome botânico que reflete a idéia de florescer no primeiro dia de cada mês, do latim *calends*. Durante a guerra civil americana, os médicos nos campos de batalha utilizavam suas flores e folhas no tratamento de feridas. Pertence a família: Asteraceae, gênero: Calêndula, Espécie: *Calêndula officinalis* L. Nomes populares: Bem me quer, bem me quer de todos os meses, calêndula, calêndula das boticas, malmequer amarelo, maravilha, verrucária, malmequer dos campos.

Planta originária do Egito e subsespontânea na região do Mediterrâneo. É cultivada em toda zona temperada do mundo, também como planta ornamental. A espécie é anual ou bianual e se adapta bem aos solos férteis e úmidos, com iluminação plena. Vegeta em vários tipos de solos, desde que ricos em matéria orgânica. O plantio é feito através de sementes, na época das chuvas do verão e da primavera, no espaçamento de 0,2 x 0,4 m. A colheita pode ser feita após dois meses do plantio.

Seus principais constituintes são óleos essenciais ricos em carotenóides: caroteno, calendulina e licopina) flavocromo, mutacromo, aurocromo, favoxantina, crisantemazantina e xantofila, além de flavonóides , corantes e outros (TESKE e TRENTINI, 2001). Seu óleo

essencial estimula a granulocitose e fagocitose auxiliando no combate às infecções. Pela sua ação cicatrizante diminui a gastrite e a úlcera gástrica. Testes clínicos comprovaram sua ação antitumoral (TESKE e TRENTINI, 2001). O óleo de calêndula é indicado em casos de fissura de mamilo devido à amamentação, não sendo prejudicial ao lactante (TESKE e TRENTINI, 2001).

### **2.1.2 *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker (Carqueja)**

O gênero *Baccharis* significa “dedicado a *Bacchus*”, Deus do vinho. O nome carqueja foi atribuído pelos primeiros colonos portugueses, que assim denominaram diversas espécies de *Baccharis*. São plantas que crescem abundantemente em pastos, nas encostas inclinadas e nos barrancos úmidos. Pertence a família: Asteraceae, Gênero: *Baccharis*, espécie: *Baccharis trimera* Pers. Sinonímias botânicas: *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker, *Baccharis myriocephala* L., *Baccharis milleflora* L. e *Baccharis cylindrica* L.

Nomes populares: carqueja amarga, carqueja amargosa, carqueja do mato, caquejinha, condamina, tiririca de babado, cacaia amarga, bacanta, cacália amarga, cacália doce, cuchicuchi, quinsu-cunho, três espigas, bacárida, quina de condamine, tiririca de balaio, vassoura e amargosa.

O gênero *Baccharis* inclui mais de 500 espécies, as quais são encontradas na América do Sul e Central (WESTMAN et al., 1975). No Brasil, ocorre cerca de 120 espécies, concentrando-se na Região Sul, sendo o Paraná considerado centro de dispersão no País (BARROSO, 1991). Encontra-se na Farmacopéia Brasileira (PHARMACOPEIA, 1926).

A carqueja é considerada invasora de pastagens, sendo adaptada a lugares abertos ou campo. Ocorre nos solos pedregosos, às margens das estradas, em barrancos à beira dos caminhos, ou em lugares úmidos nas ribanceiras dos rios e até 2800m de altitude. Sua dispersão estende-se da Região Sudeste à região Sul do Brasil, indo até Argentina, Uruguai, Paraguai e Bolívia (SÁ, 1992).

Em Campo Grande/MS, entre as plantas comercializadas pelos raizeiros, a carqueja (*Baccharis* sp) esteve entre as cinco mais citadas, sendo, neste caso, utilizadas as folhas e as raízes da planta. Também neste mesmo trabalho, observaram-se alguns fatores que comprometem a qualidade das plantas medicinais, como a falta de sanidade (76,7%), presença

de insetos (37,2%), de fungos (37,2%), de matéria orgânica estranha (30,2%), de ovos de insetos (18,6%), de líquens (11,6%), dentre outros (32,5%) (SIQUEIRA et al., 1994).

Propaga-se por sementes e estacas, sendo que as primeiras apresentam melhores resultados. A produção de mudas por estacas a partir de folhas deve ser realizada nos meses mais quentes do ano, ainda assim o enraizamento é baixo. O espaçamento de plantio é de 0,4 x 1,0 m. O plantio deve ser feito na época de chuva em solos com bom teor de umidade, não encharcado. A colheita pode ser feita a partir de quatro meses após o plantio, quando apresentarem as flores. O corte deve ser a 20-25 cm do solo. Desta maneira a planta rebrotará, produzindo novamente.

O gênero *Baccharis* é potencialmente indicado como fonte de óleo volátil de uso industrial, *B. draccunculifolia* L. tem seu óleo usado em perfumaria, *B. trimera* L. possui óleo de uso terapêutico sem efeitos tóxicos, *B. articulata* (Lam.) Pers tem óleo explorado comercialmente e *B. genistelloides* Pers, tem óleo apontado como droga anti-reumática (SÁ,1992).

O óleo essencial de algumas espécies de *Baccharis* é obtido em escala industrial no Sul do Brasil. O valor comercial desses óleos varia em função dos teores de nerolidol e acetato de carquejila, embora seus constituintes majoritários sejam o carquejol (9%) e o acetato de carquejila (45%).

Como inseticida natural, o extrato etanólico de *B. genistelloides* L. mostrou-se eficiente no combate de *Tribolium castaneum* (60% de mortalidade) e *Rhyzopertha dominica* (70% de mortalidade), ambos pragas de grãos armazenados (CRUZ et al., 1997), demonstrando o potencial do gênero no controle biológico dos insetos.

O princípio amargo da carqueja se deve ao óleo essencial, que, por causa de suas propriedades, facilita a digestão, ativando a secreção de todas as glândulas, estas propriedades justificam o uso popular da carqueja contra os distúrbios gastrintestinais. É utilizada contra a dispesia, a diarreia e as afecções gástricas, é indicado como droga anti-reumática, devido à presença de carquejol e acetato de carquejila (SÁ, 1992).

O carquejol é a substância mais estudada do ponto de vista farmacológico, embora não haja correlação entre suas propriedades e o emprego popular da planta. Os vapores de carquejol, quando inalados em grande quantidade, são irritantes nas mucosas ocular e nasal.

GAMBERINI e LAPA (1994) estudaram a atividade hipotensora do extrato bruto aquoso e de frações semipurificadas da carqueja, colhida em Brasília, na pressão arterial de ratos normotensos conscientes, mostrando haver efeito hipotensor “in vivo” no extrato aquoso isolado da carqueja.

A presença de compostos tânicos na carqueja é responsável por sua ação cicatrizante e contra diarréias provocadas por inflamações. Estes compostos se caracterizam pela propriedade de precipitar proteínas das células superficiais das mucosas nos intestinos, formando revestimentos protetores, associados ao poder antisséptico, que lhes confere o caráter fenólico, o qual impede o desenvolvimento de microrganismos (SÁ, 1992).

## **2.2 Metabolismo Secundário**

Todas as plantas sintetizam, acumulam ou depositam substâncias químicas, representadas pelos compostos químicos ou grupos de compostos químicos. Estas substâncias constituem os princípios ativos, que são compostos que conferem ação terapêutica às plantas medicinais.

Os compostos químicos presentes no organismo vivo são sintetizados e degradados por inúmeras reações, e esse complexo sistema de reações químicas constitui o metabolismo dos organismos. Todos os organismos possuem caminhos metabólicos semelhantes de produção de compostos essenciais à sobrevivência, tais como, açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, nucleotídeos e seus polímeros derivados (polissacarídeos, proteínas, lipídeos, RNA, DNA, etc). Esses compostos são denominados metabólitos primários. Por outro lado, as plantas produzem ampla diversidade de compostos orgânicos que não têm função direta no seu crescimento e desenvolvimento. Essas substâncias são conhecidas como produtos secundários ou metabólitos secundários, que têm função ligada à ecologia da planta, isto é, ao relacionamento da planta com o meio ambiente. A riqueza de metabólitos secundários em plantas é, pelo menos parcialmente, explicável no simples fato de que os vegetais estão enraizados no solo e não podem responder ao meio ambiente pelas vias possíveis aos animais (KAYS, 1991).

A composição das espécies está longe de ser descrita quimicamente em sua totalidade. Enorme arsenal de constituintes naturais, ainda não foram quimicamente estudado

e grande quantidade de compostos, já isolados e com estrutura química determinada, ainda não tem a atividade biológica determinada, seja em relação às suas funções na própria espécie, seja quanto às suas potencialidades de uso, especialmente o terapêutico.

As rotas bioquímicas e o metabolismo correspondente são específicos e únicos, caracterizando-se como elementos de diferenciação e especialização da espécie (WINK, 1990). A este conjunto metabólico costuma-se definir como metabolismo secundário, cujos produtos, embora não necessariamente essenciais ao organismo produtor, garantem vantagens na sua sobrevivência e perpetuação da espécie, em seu ecossistema (SANTOS, 1999).

A definição apresentada por GOTTLIEB e SALATINO (1987) apenas diferencia os metabólitos primários como sendo os fornecedores de matéria-prima e de energia à formação dos metabólitos secundários, designados, por estes autores, como “especiais”.

Segundo MARTINS et al., (1994) os metabólitos secundários são expressões da individualidade química dos indivíduos e diferem de espécie em espécie, qualitativa e quantitativamente, sendo produzidos em pequenas quantidades.

O aparecimento de metabólitos biologicamente ativos na natureza, segundo SANTOS (1999), é determinado por necessidades ecológicas e possibilidades biossintéticas, sendo que a co-evolução de plantas, insetos e microrganismos conduz à síntese de metabólitos secundários com funções de defesa ou atração, principalmente.

De acordo com TAIZ e ZEIGER (1998), os metabólitos secundários podem ser divididos em três grupos principais: terpenóides, compostos fenólicos e compostos nitrogenados. Os terpenóides são sintetizados a partir do Acetil Coenzima A (Acetil-CoA), via rota do ácido mevalônico. Os compostos fenólicos são substâncias aromáticas formadas via rota do ácido chiquímico ou ácido acético. Os compostos nitrogenados (Figura 1), como alcalóides, são sintetizados a partir de aminoácidos (SANTOS, 1999).

O metabolismo do Acetil-CoA gera, estruturalmente diversificado grupo de metabólitos secundários, os isoprenóides ou terpenóides (MANN, 1987), que representam a segunda classe com maior número de constituintes ativos, onde encontra-se os óleos essenciais.

Os componentes que encontra-se em maiores concentrações nos óleos essenciais são importantes na caracterização das propriedades do óleo essencial e na identificação das raças

químicas. Componentes minoritários também apresentam significativa importância, sendo normalmente produzidos no final das rotas metabólicas (WATERMAN, 1993).

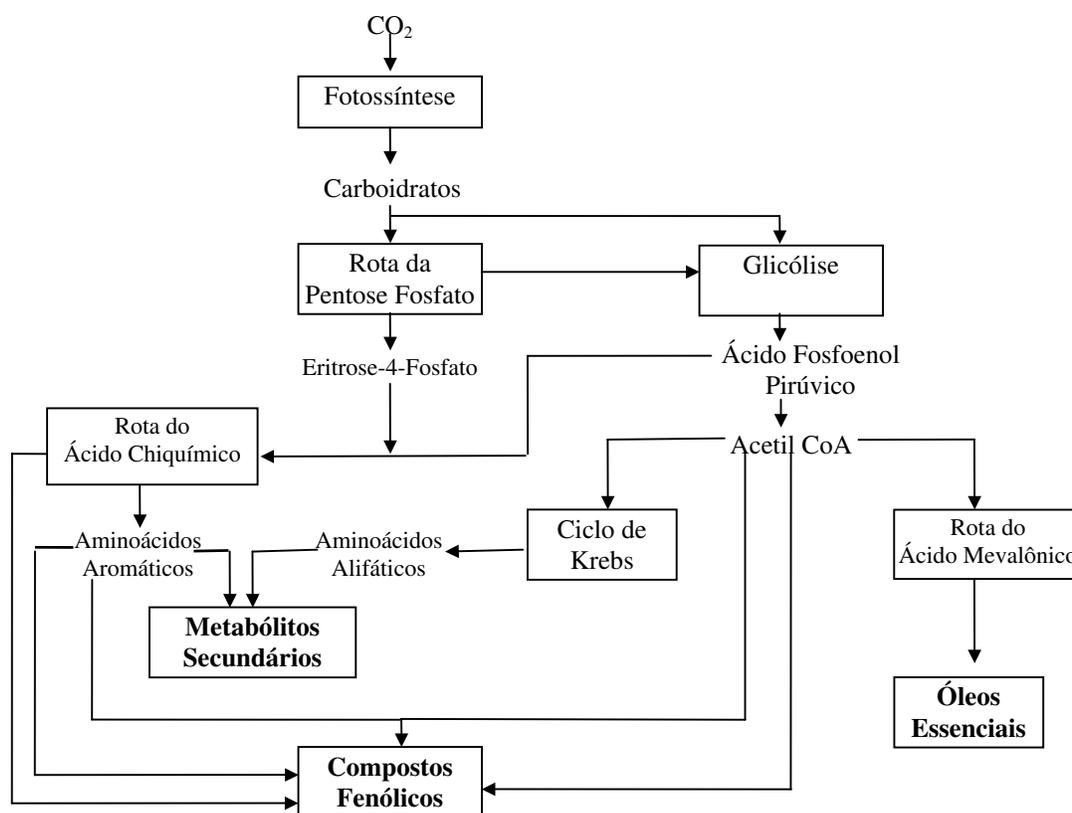


Figura 1 – Rota Metabólica

Os principais terpenóides encontrados nos óleos essenciais podem ser divididos em monoterpenos e sesquiterpenos (LOPES, 1997).

Os terpenóides são constituídos de unidades de cinco carbonos (unidades isopreno), e a nomenclatura e as classificações refletem o número de unidades isoprenos presentes e as formas de ciclização, apresentando diversos esqueletos cíclicos ou não. Os monoterpenos constituem uma classe simples de isoprenóides com estrutura de 10 carbonos, constituída de 2 unidades isopreno, sendo componentes dos óleos essenciais e particularmente acumulam em certas Umbelliferae e Pinaceae. Constituem a subclasse que inclui compostos muito comuns como citral, linalol, cânfora, carvacrol, dentre outros de ampla utilização na indústria de cosméticos, alimentícia, além de apresentarem importantes propriedades farmacológicas (SIMÕES et al. 1999).

Mais de cem esqueletos de sesquiterpenos são conhecidos e encontrados em plantas, musgos, fungos e algas. Geralmente ocorrem junto aos monoterpenos em óleos essenciais, mas em quantidades menores, sendo que sua acumulação nas plantas superiores ocorre em estruturas secretoras especializadas, as glândulas de óleo. Em geral, são menos voláteis e têm propriedades menos importantes do que os monoterpenos, no entanto, podem influenciar delicadamente o odor dos óleos onde ocorrem (WATERMAN, 1993).

Os fenilpropenos são derivados da rota metabólica do ácido chiquímico. Apresentam estruturas formadas basicamente de um anel benzênico ligado a cadeia lateral com três carbonos, contendo dupla ligação, e podem apresentar grupo funcional com oxigênio (WATERMAN, 1993).

Muitos destes metabólitos são responsáveis por qualidades atribuídas aos vegetais ao longo do tempo, principalmente atributos medicinais, o que vem sendo referendado pela pesquisa, tornando cada vez maior o interesse em se entender e controlar estes processos de síntese de metabólitos secundários, tanto por parte da comunidade científica, quanto por parte da indústria (SILVA e CASALI, 2000; ANDRADE e CASALI, 1999).

## **2.3 Óleo Volátil**

A produção de óleo essencial no mundo é estimada por volta de 45–50mil toneladas, atingindo valores de U\$1bilhão anuais. Alguns países têm grande potencial de produção de óleos essenciais, entre estes se destaca o Brasil que se inclui entre os sete países responsáveis por 85% da produção mundial (VERLET,1993).

A “International Standard Organization”, citada por SIMÕES e SPITZER (1999), considera os óleos essenciais como constituintes da categoria de princípios ativos produzidos por vegetais, caracterizados por serem separáveis pelo arraste a vapor, produzidos em estruturas anatômicas e celulares definidas, como cavidades e pêlos glandulares.

De forma geral são substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Também podem ser chamadas de óleos voláteis, óleos etéreos ou essências. Suas principais características são a volatilidade e a baixa massa molar (SIMÕES e SPITZER, 1999). Normalmente são sintetizados nas folhas, sendo armazenados em espaços extracelulares, entre a cutícula e a parede celular, e constituídos basicamente pelos terpenos.

Em função da crescente valorização desses metabólitos secundários, as pesquisas têm se direcionado no sentido de maximizar a quantidade de óleo essencial produzido por planta, em várias espécies, sem perder a sua qualidade, ou seja, mantendo a concentração ideal de seus constituintes químicos de interesse (GONÇALVES, 2000).

De acordo com CASTRO (1997), o estudo da influência de fatores, que levam à variações na produção de metabólitos secundários de interesse, é preocupação constante em trabalhos realizados com plantas medicinais, pois com os conhecimentos gerados pode-se maximizar a produção dos fármacos, melhorando a qualidade das drogas sem, no entanto, acarretar custos adicionais ao processo produtivo.

Esse objetivo é alcançado tanto com a seleção de genótipos, quanto a de sistemas e ambientes de cultivo, cujas possibilidades são muitas (AMARAL et al., 1999).

A distribuição de recursos genéticos pode ser feita pela análise da produção de óleos essenciais, em que se identificam os “quimiótipos”, que são constituídos de populações de plantas da mesma espécie, mas que apresentam características morfológicas iguais e distinção quanto às substâncias químicas que produzem (HAY, 1993).

### ***2.3.1 Importância econômica dos Óleos Essenciais***

Óleos essenciais são recursos renováveis, com várias aplicações em indústrias. Os compostos encontrados nos óleos essenciais são importantes na elaboração de produtos naturais nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e cosméticas (CHARLES e SIMON, 1990). Além disso, a composição química do óleo essencial tem sido usada na taxonomia e filogenia de algumas espécies (ALMEIDA e FIGUEIREDO-RIBEIRO, 1986; GOTTLIEB e SALATINO, 1987; MARTINS, 1996).

Os países em desenvolvimento são as principais fontes de óleos brutos, devido à existência de políticas de incentivos à diversificação da produção e, também, no incremento do volume de exportações ou redução de importações, procurando equilibrar a balança comercial (VERLET, 1993). Assim vários programas de produção de óleos essenciais têm sido iniciados por organizações governamentais e internacionais em todo o mundo, não só visando espécies tradicionais como também novas espécies.

Existem registros de importações realizadas pela Holanda e Alemanha de 800t/ano de folhas secas de *Ocimum* para extração do óleo, proveniente da região do Egito, Marrocos e da Albânia. Os EUA têm importado de 30-50t/ano de óleo de *Ocimum* da Índia (GUPTA, 1994). Embora difícil de estimar, avalia-se que, na obtenção de plantas da família Lamiaceae, sejam cultivados mais de 500 mil hectares no mundo (LAWRENCE, 1992).

### ***2.3.2 Fatores que influenciam a produção e a variabilidade de óleos essenciais***

Os vegetais apresentam grande flexibilidade quimiossintética ao produzir micromolécula, como as que compõem as misturas complexas que são os óleos essenciais. Para maximizar a produção destas substâncias, é necessário tanto a seleção de genes, quanto a de regimes ambientais. Sob o ponto de vista agrônomo, as possibilidades de manejo são muitas (CASTELLANI, 1997).

Tradicionalmente, os componentes dos óleos essenciais são vistos como produtos finais e estáticos do metabolismo, mas há evidências de que metabólitos como os monoterpenos e sesquiterpenos possam não ser simplesmente acumulados, mas podem ter atividade no metabolismo (LANGENHEIM, 1994). Não são conhecidas suas funções no metabolismo, mas sabe-se que podem ser retirados das estruturas, onde são sintetizados e acumulados, e serem utilizados pela planta, de forma ainda pouco conhecida (CROTEAU, 1987).

SHALABY et al (1988), verificaram que houve diferença no conteúdo de óleo essencial de *Mentha arvensis* L., sendo observado a presença de dezoito componentes, e destes treze foram identificados, sendo que a maior proporção foi de menthol. Tais componentes variaram conforme o período de armazenamento. As concentrações de menthol, neomenthol e metil acetato aumentaram com o desenvolvimento da planta, enquanto a mentona e a isomentona tiveram maiores concentrações em plantas imaturas e o methofuran e pulegona tiveram mais presentes no florescimento (CURT et al., 1993).

LI e CRAKER (1996), observaram que diferentes porcentagens de luz fornecida no crescimento de sálvia e tomilho influíram no crescimento e nos constituintes do óleo essencial, sendo que a planta em diferentes estágios de crescimento tem diferente composição no seu óleo essencial, sugerindo a existência de uma enzima que depende de luz para catalizar a reação de acumulação de monoterpenos.

O rendimento de óleo essencial é avaliado com base na matéria seca, podendo ser muito variável, dependendo de diversos fatores internos e externos, como por exemplo: época e horário de colheita.

A produção de óleo essencial, gerada via metabolismo secundário, é resultado de complexas interações entre biossíntese, transporte, estocagem e degradação (WINK, 1990). Cada processo, por sua vez, é governado por genes e portanto, influenciado por três fatores principais, hereditariedade, ontogenia e ambiente (ROBBERS et al., 1996).

Os fatores ambientais podem ser divididos em bióticos e abióticos, considerando que determinada população está sempre interagindo com o ambiente, recebendo influência e interferindo no meio ao mesmo tempo (CASTELLANI, 1997).

Os fatores bióticos estão relacionados com as interações planta-microrganismos, planta-planta e planta-herbívoros, e constituem respostas dos mecanismos que variam de acordo com suas relações ecológicas locais e imediatas, resultando em situações que podem alterar os processos internos de síntese de metabólitos (ANDRADE e CASALI, 1999).

Entre os diversos fatores abióticos encontram-se pressões de variações climáticas ou edáficas. A diversidade de ambientes ecogeográficos do Brasil é um dos fatores responsáveis por sua enorme quantidade de espécies de plantas medicinais.

Segundo OLIVEIRA (1997), a adaptação às mais diversas condições ambientais apresenta desafios evolutivos incomuns, e as plantas que ocorrem ao longo dos gradientes ambientais variam também quanto à sua constituição genética e atividade fisiológica, condicionadas pelo processo de seleção natural; embora pertencendo à mesma espécie, podem responder de modo muito diferente a dado grau de tensão ambiental.

Um dos componentes de adaptação se processa por mecanismos de defesa, como componentes químicos, que podem ser utilizados pela humanidade como medicinais (ANDRADE e CASALI, 1999).

Dentre os fatores climáticos, a temperatura exerce função muito importante na sobrevivência do vegetal, por estar mais ligada ao crescimento e desenvolvimento da planta.

Espécies pouco adaptadas às temperaturas de uma determinada região terão sérios problemas em produzir biomassa e princípios ativos, pois existe influência no metabolismo primário e por consequência no secundário, sendo que todos os outros fatores climáticos estão direta ou indiretamente relacionados com a temperatura (MARTINS et al. 1994). Outro fator a

ser considerado é o fotoperiodismo, que exerce influência na determinação do ponto de colheita, produção de sementes, escolha da época de plantio em espécies sensíveis, além de que plantas em condições ambientais favoráveis têm capacidade de utilizar melhor a energia solar e aumentar as biomassas foliares, obtendo teoricamente maiores rendimentos econômicos (CASTELLANI, 1997).

A maioria dos poucos estudos existentes sobre luz em plantas medicinais, particularmente sobre o metabolismo secundário se concentra na função da luz na síntese de óleos essenciais, o que tem despertado muito interesse nos últimos anos (LI e CRAKER, 1996).

A época de colheita deve ser determinada visando não só o volume do material vegetal colhido, mas também o teor mínimo de princípios ativos, sem o qual o produto não tem valor na produção de fitoterápicos (AMARAL et al., 1999).

O momento da colheita pode alterar a concentração e a composição do óleo essencial (MATOS, 1996). Recomenda-se usualmente como o melhor horário de colheita o período da manhã, pois fornece óleo mais aromático do que quando efetuada nos horários mais quentes do dia (HERTWIG, 1986).

BAETA et al. (1996) observaram, em quatro amostras de espécies de Lamiaceae (*Mentha x villosa* Huds, *Ocimum americanum* L. , *Rosmarinus officinalis* L. e *Plectranthus barbatus* L.), colhidas no Estado de Minas Gerais, variação no teor do óleo essencial de plantas colhidas em três épocas distintas, mesmo mantendo-se o mesmo horário de colheita, sendo que no verão as plantas apresentaram maior teor de óleo essencial. No monitoramento químico do cultivo de *Mentha x villosa* Huds realizada por MATOS (1996), com amostras colhidas no Estado de Ceará, houve forte influência do ambiente sobre a produção de óleo essencial. Observou-se que somente as plantas colhidas entre junho e dezembro apresentavam atividades terapêuticas satisfatórias.

Estudos bioquímicos das várias fases de desenvolvimento da planta, evidenciam que, a medida que se conhece mais o comportamento da espécie, com relação as suas características de adaptação ao ambiente, como melhor local de desenvolvimento, características de solo, horário de colheita, secagem e outros, melhor será a sua produtividade, e conseqüentemente poderá haver incremento na quantidade de substâncias ativas (PETROV, 1979; CROTEAU, 1987; OLIVEIRA,1997).

### **2.3.3 Propriedades do óleo essencial e sua utilização**

A produção de óleos essenciais pelas plantas tem a demanda de energia muito considerável, representada pelo investimento em DNA, enzimas e fotossintetatos, isto é, os indivíduos que os produzem devem ter alguma vantagem quando comparados com os que não os produzem. Estas substâncias são sintetizadas em resposta às necessidades ecológicas e de desenvolvimento da planta. Assim, há compostos que atuam como fitoalexinas (contra fungos e bactérias), na atração de polinizadores, como repelentes e inibidores da alimentação de animais, alelopativamente, estimulando ou inibindo a germinação de sementes, como reguladores da taxa de decomposição de matéria orgânica no solo, o que facilita o aproveitamento dos nutrientes em ambientes pobres etc.

O óleo de *Cymbopogon citratus* L. apresenta também atividade contra insetos, ocasionando efeito larvicida, sendo igualmente repelente com potencial como pesticida pós-colheita para alguns produtos vegetais (MISHRA et al., 1992).

Segundo ISHAG et al., (1994), o óleo de *Pulicaria undulara* tem atividade sobre larvas de insetos, necessitando de mais estudos na comprovação de sua atividade e dos constituintes envolvidos. MAGBOUL et al., (1997), estudaram a atividade antimicrobial de Vernolepin e Vernodalin, testado o constituinte isolado em *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*, *Aspergillus niger* e *Candida albicans*, e concluíram que na concentração de 0.0001%, é similar a ampicilina e neomicina, e que os isolados tiveram ação bacteriostática e fúngica.

### **2.3.4 Extração de óleo volátil**

Segundo LOPES (1997), várias técnicas podem ser empregadas na extração de óleos essenciais, como a hidrodestilação, destilação por arraste a vapor de água, extração com solventes orgânicos ou com CO<sub>2</sub> líquido, devendo-se ressaltar que o último processo apresenta ótimo resultado, mas com o inconveniente de ser extremamente caro. CRESPO et al., (1991), mencionam que o método de extração deve ser escolhido de acordo com as características de cada espécie.

FALKENBERG et al. (1999) afirma que a utilização de material fresco pode ser indispensável na detecção de alguns componentes específicos. Seu emprego traz a vantagem

de evitar a presença de substâncias oriundas do metabolismo de senescência do vegetal. Por outro lado, o material deve ser processado imediatamente ou conservado até a análise a baixas temperaturas.

O processo mais utilizado nas extrações é o arraste a vapor de água, que apresenta bom rendimento, facilidade de execução e custo baixo (MANCINI, 1984; MARTINS, 1996; CASTRO, 1997).

CHARLES e SIMON (1990) avaliaram três métodos de extração de óleo, extração por solvente, arraste à vapor e hidrodestilação, utilizando duas espécies aromáticas, *Ocimum kilimandscharicum* L. e *O. micranthum* L, verificaram que a quantidade obtida por arraste à vapor foi maior em comparação com os outros métodos.

O tempo de destilação pode alterar tanto o rendimento do óleo essencial, quanto a sua composição, conforme verificado por MANCINI (1984), em *Mentha arvensis* L. (hortelã), e CICOGNA JÚNIOR et al., (1987), em *Caryophyllus aromaticus* (L) Merrill.& Perry (cravoda-índia) e *C. citratus* (D.C) Stapf (capim-limão), ao testarem diversos tempos de hidrodestilação.

Durante o processo de destilação, a água, o pH e a temperatura podem provocar a hidrólise de ésteres, rearranjos, isomerizações e oxidações (SIMOES e SPITZER, 1999), o que pode explicar a razão, a composição dos produtos obtidos por arraste de vapor d'água difere da mistura dos constituintes inicialmente presentes nos órgãos secretores do vegetal (SCHUMAUS e KUBECZKA, 1985).

### **2.3.5 Análise dos óleos essenciais**

A separação e a identificação dos componentes que normalmente formam os óleos essenciais oferecem algumas dificuldades, por causa da existência de diversos compostos isoméricos e da instabilidade apresentada por certos terpenos (Rudloff, 1974, citado por CASTRO, 1997). De acordo com COLLINS (1997), a separação e identificação do óleo essencial requerem técnicas e instrumentos apropriados.

A cromatografia em fase gasosa (CG) é o método de escolha que separa e quantifica componentes dos óleos essenciais. Apesar do seu alto poder de diferenciação, é simples de usar. Como os óleos são suficientemente voláteis, a amostra é somente solubilizada em solventes, antes de ser injetada no cromatógrafo. Com o objetivo de segurança na identificação

dos picos individuais e controlar a pureza de um pico cromatográfico, é recomendável analisar qualquer óleo volátil também por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (WATERMAN, 1993). Este método permite, como a cromatografia gasosa (CG), a separação dos componentes e fornece, ainda, o espectro de massas de cada composto. O espectro de massas geralmente indica a massa molecular e o padrão de fragmentação. A massa molecular informa sobre a classe da substância. O padrão de fragmentação pode ser comparado com aqueles constantes do banco de dados de espectros de massas, que, normalmente, é instalado no computador (SIMÕES e SPITZER, 1999).

A identificação dos compostos individuais pode ser realizada por meio da comparação do tempo de retenção relativo à amostra com padrões, ser mais independente das variações do tempo de retenção, sob condições diferentes de medida, foi introduzido o índice de Kovat's, que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos (SIMÕES e SPITZER, 1999).

## **2.4 Processo de Secagem**

### ***2.4.1 Importância do processo de secagem de plantas medicinais aromáticas***

A secagem é um processo de retirada de água por evaporação. O equilíbrio entre temperatura, circulação e umidade relativa do ar define o processo de secagem. Neste contexto, o sucesso da secagem vai depender da técnica utilizada para aumentar a capacidade higroscópica do ar, isto é, a capacidade de absorver a umidade. Se a temperatura for muito baixa, ou a umidade muito alta, o produto secará lentamente, permitindo a proliferação de microrganismos. Por outro lado, se a temperatura for muito alta o produto terá algo assemelhado a uma casca externa, que impedirá a saída da umidade, causando deste modo, deterioração do produto (CRUZ, 1990).

Segundo BACCHI (1996), dependendo dos princípios ativos presentes na espécie em questão, diferentes processos de secagem podem ser utilizados.

MARTINS et al. (1995) estudaram a secagem de alecrim e hortelã e verificaram a necessidade do ajuste de equações cúbicas para representar as curvas de secagem destas espécies, que foram muito distintas. O alecrim com menor teor de umidade inicial, em razão de sua maior quantidade de matéria seca, teve secagem mais lenta, decorrente de suas

características xerofíticas. A hortelã, que apresentou maior teor de umidade no início, teve secagem muito rápida. Assim as espécies testadas atingiram o limite máximo de umidade recomendado (10%) após 48 e 96 horas, respectivamente na hortelã e no alecrim. O método de secagem utilizado foi em Câmara Seca.

FIGUEIREDO et al. (1995) estudaram a curva de secagem da inflorescência de artemísia, influenciada pelo hipoclorito de sódio e verificaram que o tratamento com hipoclorito de sódio atrasou a secagem nas primeiras horas, em função da imersão das inflorescências na solução aquosa. No entanto, essa diferença no teor de umidade foi reduzida gradativamente até o encerramento do processo de secagem, 72 horas após seu início. Desta maneira, o uso da imersão pode ocasionar pequenas alterações, uma vez que, ao final deste processo de secagem, a umidade média foi muito próxima entre os dois tratamentos, em torno de 20%, embora estatisticamente diferentes. O uso de solução de hipoclorito de sódio comercial, caso promova redução da carga microbiana nas inflorescências, pode ser muito satisfatório, pois, o processo de secagem foi pouco afetado.

Normalmente a temperatura de secagem varia entre 35 e 45°C. Temperaturas acima de 45°C danificam os órgãos vegetais, pois proporcionam cocção das plantas, ou seja, a secagem é superficial e internamente a planta continua seu processo metabólico acelerado, apesar de inativarem maior quantidade de enzimas, há perda significativa na qualidade dessas plantas (MARTINS et al., 1994).

BLANCO et al. (2000) estudando a influência da temperatura de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de menta, verificaram que não houve diferença significativa entre as secagens a 60 e 80°C, porém o teor de óleo obtido em ambas foram 80% inferior ao obtido na secagem à 40°C. Quanto à composição química, observaram-se diferenças entre 40 e 60°C nas porcentagens relativas de três componentes (1,8-cineol, mentona e menthol) dos cinco componentes avaliados e entre 40 e 80°C, houve diferença em todos os componentes avaliados. Devido a estes resultados, pode-se concluir que a secagem a 40°C, em menta, é a mais recomendada, sendo que temperaturas superiores a esta são altamente prejudiciais no teor e composição do óleo essencial.

Existem diversos tipos de secadores que podem ser adaptados à secagem de plantas medicinais. O principal cuidado que se deve ter nesta adaptação é que seja possível controlar a temperatura.

Na secagem artificial, com fins comerciais, existem os secadores tradicionais que se constituem de galpões, onde o aquecimento do ar pode ser feito de diversas maneiras. O mais usual é aquecer o ar numa fornalha externa canalizando-o através de tubulação, ao interior do secador. O manejo da temperatura e umidade é feito por meio de um termômetro e um higrômetro localizados no centro do galpão, controlando-se assim, a abertura e saída do ar quente e úmido. Dentro deve conter estruturas de madeira ou metal onde se apóiam as plantas em feixes ou bandejas. Este método vêm sendo questionado, devido ao extrativismo e desmatamento de florestas em busca de madeira, que serão utilizadas nas fornalhas, causando efeitos indesejáveis ao meio ambiente.

Outra experiência é operar o secador com ar aquecido por um conjunto de resistências elétricas. O ar aquecido é insuflado na parte inferior do secador, formando fluxo ascendente, e passando por uma tela de inox, onde o material a ser seco, está distribuído. A lona que recobre a parte superior do secador, tem a função de melhorar a distribuição do ar de secagem. O sistema de prateleiras funciona similar a este descrito, sendo utilizado na secagem de mais de uma espécie ao mesmo tempo (MAGALHÃES, 1997).

A Câmara Seca, que utiliza um desumidificador na sala de secagem, é uma alternativa bastante viável. Dados experimentais coletados nas instalações do “Grupo Entre Folhas” – Organização não governamental que cultiva e trabalha com plantas Mediciniais, situada em Viçosa – MG, mostraram que este sistema é simples, e permite a secagem das plantas, quando a umidade relativa é fixada entre 50 e 60%. A sala deve ficar fechada a fim de evitar entrada de ar úmido, o que também contribui para reduzir a deposição de poeira sobre o material, mantendo a qualidade. São utilizadas armações de madeira e tela plástica (estrados) que possam ser superpostas ou bandejas plásticas, sobre as quais as plantas colhidas são depositadas em camadas pouco espessas (MARTINS et al., 1994).

MARTINS et al. (1995), estudando a secagem de alecrim e hortelã em câmara com desumidificador, concluíram que o uso do desumidificador em sala fechada, ao abrigo de luz solar direta, mostrou-se eficiente na secagem das plantas medicinais. Além da eficiência, destaca-se a secagem em temperatura ambiente, sem riscos de excessos, como nos sistemas que utilizam ar aquecido e necessitam de controle constante.

A qualidade do material seco foi satisfatória, pois a cor e o aroma permaneceram inalterados (MARTINS et al., 1995). Para facilitar a operação de secagem, a simples

determinação de características morfológicas externas e anatômicas, permitem agrupar as plantas em grupos que poderiam permanecer ao mesmo tempo na sala de secagem, desde que não ocupem mesma bandeja, com tempo de secagem bastante próximo. De acordo com SILVA et al. (1995) estudando aspectos de secagem do manjeriço e verificaram que na estufa de secagem as plantas foram consideradas secas, quando atingiram o peso constante, ou seja, após três dias. Na sala com desumidificador as plantas foram consideradas secas após seis dias. A secagem natural somente foi concluída após 8 dias de exposição ao ambiente quando a perda de umidade se estabilizou.

A escolha do método mais adequado de secagem depende da espécie e dos componentes químicos da planta, de forma que o método de secagem contribua ao mínimo com perdas de ordem visual e composição do produto.

COURT et al. (1993), verificaram grande perda no teor de óleo da espécie *Mentha piperita* L. quando submetida à secagem, devida à volatilização. COSTA et al. (1999), comparando a secagem natural com dois outros métodos de secagem (estufa solar e sala com desumidificador) e observaram que na secagem natural as plantas apresentaram aparência e aroma inadequados, entretanto a estufa foi utilizada em época de clima desfavorável. Na espécie *Mikania laevigata* também foi verificada variação no teor de cumarinas entre as folhas frescas e as submetidas ao processo de secagem. Quando frescas as folhas apresentaram teor significativamente superior a 1,14% do que quando secas (0,19 e 0,69%) respectivamente na secagem à 30<sup>o</sup>C por 4 dias e à 45<sup>o</sup>C por um dia (REHDER et al.,1998).

SILVA et al. (1998), em trabalhos de secagem de orégano em sala com desumidificador, verificaram que este tipo de secagem foi adequado a esta espécie, pois manteve as características da planta como teor de óleo essencial e qualidade microbiológica.

Os métodos de secagem interferem diretamente na quantidade e qualidade dos óleos essenciais. As plantas produtoras de aroma possuem grande valor econômico e necessitam de pesquisas que preservem esta característica das espécies. Os óleos essenciais são armazenados em estruturas glandulares e sofrem influência da temperatura e da circulação de ar forçada, podendo eliminar o seu aroma e conseqüentemente têm-se a desvalorização do produto.

MARTINS et al. (2000), estudando a influência da temperatura e velocidade do ar de secagem no teor e composição do óleo essencial de capim-limão, constatou que houve efeito decrescente no tempo de secagem com o aumento da temperatura e a velocidade de 1,0 ms<sup>-1</sup>

determinou menor tempo de secagem. Esta redução foi de aproximadamente 25% para as temperaturas de 40 e 60°C. Observou-se ainda que, a variação no conteúdo de óleo essencial foi influenciada pela temperatura e não pela velocidade do ar de secagem, podendo-se recomendar na secagem de folhas de capim-limão, secadores comerciais leito fixo, até o teor de umidade de 0,124 na base seca, com temperatura máxima de secagem igual a 40°C.

No entanto, os óleos essenciais das plantas medicinais, advém do metabolismo secundário e são afetados devido as influências diretas dos fatores genéticos, do meio onde é realizado o seu cultivo e das formas de beneficiamento após a colheita, desta maneira muitos estudos são feitos buscando-se aliar o manejo correto da cadeia produtiva visando a máxima produção de óleo.

#### 2.4.2 *Conteúdo de umidade*

O conteúdo de umidade de um produto, na base seca, é a proporção direta entre a massa de água presente no material e a massa de material que não contém água, ou massa seca. O conteúdo de umidade é a quantidade de água, que pode ser removida do material sem alteração da estrutura molecular do sólido, e pode ser expressa também na base úmida:

- Base Seca (Umidade<sub>bs</sub>) – Em relação à massa seca do produto.

$$Umidade_{bs} = \frac{P_{H_2O}}{P_{MS}} \quad (1)$$

- Base Úmida (Umidade<sub>bu</sub>) - Em relação à massa total do produto.

$$Umidade_{bu} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O} + P_{MS}} \quad (2)$$

Onde:

P<sub>H2O</sub> – peso de água

P<sub>MS</sub> – peso da matéria seca

Os métodos de determinação de umidade podem ser classificados em diretos e indiretos (WEBER, 1995). Nos métodos diretos, a umidade de uma amostra é removida e a determinação é feita pela pesagem. Nos métodos indiretos, as determinações são feitas mensurando características físicas do material relacionadas ao teor de umidade.

### 2.4.3 *Atividade de água*

A água é um dos mais importantes componentes dos alimentos, afetando todas as suas propriedades. A forma como a água afeta a natureza física e as propriedades dos alimentos é complicada devido à interação entre a água e o meio, o que envolve a estrutura física bem como a composição química dos diversos solutos incluindo polímeros e colóides ou partículas dispersas.

É possível estabelecer a relação estreita entre o teor de água livre no alimento e sua conservação. O teor de água livre é expresso pela atividade de água ( $a_w$ ) que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento, e a pressão de vapor de água pura, à mesma temperatura (MOHSENIN, 1986). A atividade de água também pode ser entendida como a umidade relativa em equilíbrio com o produto na temperatura considerada (Equação 3).

O estudo da curva de sorção fornece informações relevantes, na adequação dos parâmetros de secagem. A determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise dos materiais biológicos, devido a sua importância no que diz respeito à qualidade e estabilidade. A afinidade existente entre a água e os outros componentes de um produto definem sua higroscopicidade que é muito marcante nos produtos e torna-se uma característica fundamental a influenciar os processos de manuseio, estocagem e consumo de materiais biológicos (TEIXEIRA NETO e QUAST, 1977).

O conteúdo de água do material biológico é expresso pelo valor obtido na determinação de água total contida no material biológico. Entretanto, esse valor não nos fornece indicações de como está ligada a água nesse material biológico como também não permite saber se toda água está ligada do mesmo modo ao material biológico. O valor determinado não fornece indícios sobre as propriedades que esta água terá, tendo em vista a composição do alimento.

Quando o material biológico é exposto a certa umidade, ele reage no sentido de ajustar sua própria umidade a condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve (TREYBALL, 1968).

$$a_w = \frac{P_{H_2Oa}}{P_{H_2O}} = UR \quad (3)$$

Onde:

$a_w$  – atividade de água

$P_{H_2Oa}$  – Pressão da água no alimento

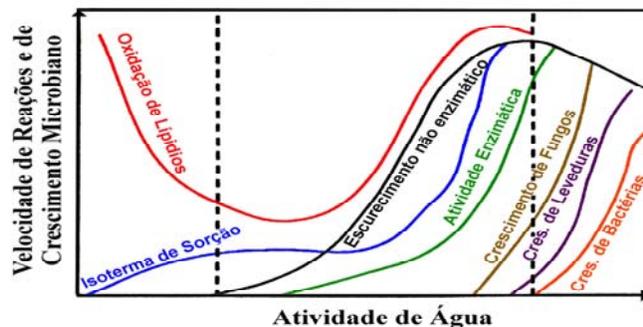
$P_{H_2O}$  – pressão da água na saturação

UR – Umidade relativa

O conhecimento da atividade de água permite formar a idéia sobre os materiais biológicos, indicando as necessidades do produto quanto à forma de conservação e parâmetros de processamento.

O valor máximo de atividade de água é 1, para a água pura. Nos alimentos ricos em água e  $a_w$  acima de 0,90 podem formar soluções diluídas com os alimentos servindo de substrato para reações químicas e desenvolvimento microbiano. Quando a  $a_w$  baixa entre 0,40 e 0,80 há uma aceleração das reações químicas pelo aumento da concentração dos substratos. Próximo a 0,70, cessa a atividade microbiana e para  $a_w$  inferior a 0,30 atinge-se a zona de adsorção primária, conforme indica a Figura 2.

A água no alimento é dita *água livre* se a água comporta-se fisicamente como a água pura, com pressão de vapor igual à da água pura. A água é referida como *água ligada* quando a atividade de água é reduzida, a ponto da água tornar-se menos ativa e não manter as propriedades químicas e físicas da água pura. Por exemplo, não pode congelar ou agir como solvente em reações. Ainda, podemos descrever a água nos alimentos por seu comportamento, correspondendo à *água ligada* o mecanismo de adsorção molecular. (BOBBIO, 1992).



Fonte: BOBBIO (1992)

Figura 2: Velocidade relativa de reações em função da atividade de água.

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção. A isoterma é a curva que descreve, em umidade específica, a relação de equilíbrio da quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a dada temperatura. Esta relação é complexa e depende da composição química dos alimentos (gordura, amido, açúcar, proteínas, etc.).

A isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções: a isoterma de adsorção é obtida quando o material completamente seco é colocado em ambientes com diversos incrementos de umidade relativa e são medidos os ganhos de peso do material devido a água; a isoterma de dessorção é obtida quando o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais criadas pela adsorção sendo medidas as perdas de peso do material, devido a saída de água.

Os dados de sorção são indispensáveis nos produtos alimentícios, no desenvolvimento de processos e no controle de qualidade das indústrias de materiais biológicos, isto porque, as isotermas têm ampla aplicação no campo de secagem, embalagem e armazenamento.

As isotermas de sorção podem ser divididas em três regiões, onde cada uma representa o mecanismo de sorção diferente. A primeira região está entre 0 e 35% de atividade de água, representa a adsorção na primeira camada de água ligada à superfície do material biológico. A energia de ligação depende da estrutura física da superfície, sua composição e propriedades da água. A segunda região localiza-se entre 35 e 60% de atividade de água, representa a adsorção nas camadas adicionais e é uma região de inflexão onde outras moléculas de água estão depositadas sobre a primeira camada. A mobilidade da água é restrita devido a forças atrativas com fase sólida. A terceira região representa a água condensada nos capilares do material seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes (LOMAURO, BAKSHI e LABUZA, 1985).

O nível de umidade que o produto alcança, quando deixado por um longo tempo em contato com uma determinada condição atmosférica, é definida como umidade de equilíbrio (GUSTAFSON e HALL, 1974).

Portanto, para a determinação experimental de umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa controlada. O método de controle de umidade mais empregado é o que utiliza compostos químicos, tais como soluções aquosas de ácido sulfúrico

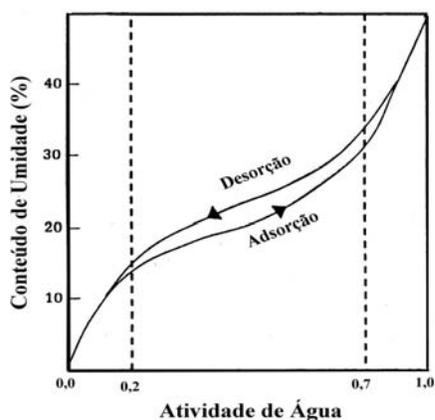
e de sais. Cada solução apresenta um grau de ajuste de umidade que pode ser obtido variando-se sua concentração.

Inúmeros gráficos de isotermas de materiais biológicos foram apresentados por IGLESIAS e CHIRIFE (1982). Através do método estático com soluções aquosas de ácido sulfúrico e soluções saturadas de sais, TEIXEIRA NETO e QUAST (1977) determinaram as isotermas de adsorção para 40 materiais biológicos.

Encontram-se na literatura alguns modelos teóricos que podem ser utilizados para ajuste das curvas experimentais de sorção. BRUNAUER et al. (1938) baseados no conceito de LANGMUIR (1918) de adsorção na monocamada molecular e considerando a natureza química da umidade propuseram um modelo, denominado modelo BET, para descrever a adsorção de multi-camadas moleculares.

As isotermas de sorção são as curvas de equilíbrio, compostas pelas umidades de equilíbrio do material correspondentes às umidades relativas (ou atividade de água) para uma dada temperatura. Pela isoterma de sorção sabe-se se será possível atingir uma umidade de equilíbrio boa para conservação do produto, a uma dada temperatura e umidade relativa (ou atividade de água). O conhecimento destas curvas de sorção é indispensável para determinar o teor de água final necessário para estabilizar o produto (PARK e NOGUEIRA, 1992).

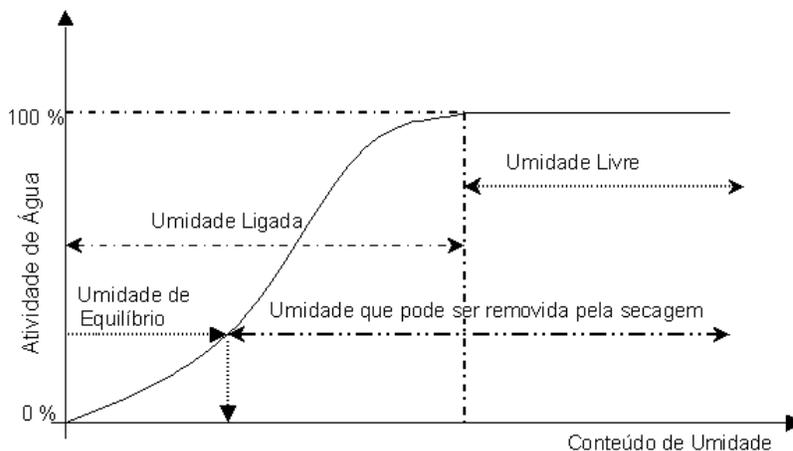
Para um produto, há uma diferença entre as isotermas de sorção quando determinadas durante a hidratação (adsorção) e quando determinadas durante a desidratação (desorção). A esta diferença dá-se o nome de histerese, Figura 3:



Fonte: PARK e NOGUEIRA (1992)

Figura 3: Histerese das isotermas de sorção.

A diferença do conteúdo de umidade inicial do material e do conteúdo de umidade de equilíbrio representa a força motriz para a secagem. Na seguinte Figura 4, mostra a retenção de umidade em função de conteúdo de umidade versus atividade de água.



Fonte: ALONSO (1998)

Figura 4: Retenção de umidade.

#### 2.4.4 Modelos de isotermas

Pela facilidade de quantificação da isoterma, existem muitas equações empíricas que correlacionam os dados experimentais das isotermas de sorção de materiais biológicos. Para o caso das isotermas de grãos, as equações usuais são os polinômios de variados graus, sendo que para maioria das isotermas, os polinômios de segundo grau têm demonstrado serem suficientes (ALONSO, 1998).

Apesar das dificuldades apresentadas pelas equações teóricas, algumas considerações termodinâmicas são indispensáveis. Uma das importantes aplicações das equações de isotermas são as energias de ligação de água que é traduzida nas energias de adsorção. A outra importante consideração é acerca dos valores de monocamada molecular de água, que indica a relação com as reações químicas que determinam a deterioração dos materiais biológicos, através das áreas expostas da matriz sólida.

Com o intuito de prever o comportamento das isotermas, diversos autores propuseram modelos de ajuste de isotermas de sorção. Estes modelos são úteis no conhecimento das

características dos produtos. Em sua maioria são modelos empíricos e serão discutidos a seguir.

### **Modelo de LANGMUIR**

Termodinamicamente falando, a posição simplista ao considerar a condição de equilíbrio aplicada à água livre fornece a taxa de evaporação idêntica à taxa de condensação. Baseada nesta premissa, LANGMUIR (1918) propõe a equação:

$$\frac{X_{eq}}{X_m} = \frac{C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} \quad (4)$$

em que,

- $X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $X_m$  – conteúdo de umidade na monocamada molecular,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $a_w$  – atividade de água, adimensional;
- $C$  – constante.

### **Modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller)**

Tecendo considerações da natureza química da umidade e ampliando o conceito de Langmuir, Brunauer, Emmet e Teller (BET) propõem, para camadas polimoleculares (PARK e NOGUEIRA, 1992):

$$X_{eq} = \frac{(X_m \cdot C \cdot a_w) \cdot (1 - (n+1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1})}{(1 - a_w) \cdot (1 - (C-1) \cdot a_w - C \cdot a_w^{n+1})} \quad (5)$$

em que,

- $X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $X_m$  – conteúdo de umidade na monocamada molecular,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $a_w$  – atividade de água, adimensional;
- $C$  e  $n$  – constantes.

Esta equação tem dois importantes casos especiais:

- Quando  $n = 1$ , ela fica reduzida à equação de Langmuir;
- Quando  $n$  tende a infinito, ela se reduz à equação de BET linearizada.

### **Modelo de BET linearizado**

O modelo de BET linearizado (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938) se baseia na suposição de que a água se adsorve em forma de camadas; a primeira se fixa por adsorção

sobre pontos uniformemente localizados e as camadas seguintes se fixam entre si mediante pontes de hidrogênio. A equação geral da isoterma de BET, quando o número de camadas tende a um número infinito, pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_{eq}} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{a_w \cdot (C - 1)}{X_m \cdot C} \quad (6)$$

em que,

- $X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $X_m$  – conteúdo de umidade na monocamada molecular,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $a_w$  – atividade de água, adimensional;
- $C$  – constante.

### ***Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer)***

Guggenheim, Anderson e de Boer estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tripamétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é escrita como (Van den BERG, 1984):

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (7)$$

em que,

- $X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $X_m$  – conteúdo de umidade na monocamada molecular,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;
- $a_w$  – atividade de água, adimensional;
- $C$  e  $K$  – constantes de adsorção.

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (8)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad (10)$$

$$\Delta H_k = H_1 - H_n \quad (11)$$

Onde  $C$  e  $K$  são constantes de adsorção relacionados com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, num dado sítio de sorção. Quando  $K = 1$ , a equação de GAB fica reduzida à equação de BET linearizada.

PARK e NOGUEIRA (1992) mostraram a conceituação do modelo de BET, chegando até a sua extensão, comumente referida como modelo de GAB. Concluíram que por apresentar três parâmetros a serem estimados ( $X_m$ ,  $C$  e  $n$ ) e sendo uma equação polinomial de grau maior que 2, dependendo do valor numérico de  $n$  estimado, o modelo de BET na sua forma original apresenta uma maior possibilidade de ajuste dos dados experimentais.

### ***Modelo de HALSEY***

HALSEY (1985) desenvolveu um modelo para a condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície.

$$a_w = \exp\left(\frac{-A}{X_{eq}^B}\right) \quad (12)$$

em que,

$X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;

$a_w$  – atividade de água, adimensional;

$A$  e  $B$  – constantes.

### ***Modelo de OSWIN***

O modelo baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. Apresenta algumas vantagens em favor aos modelos cinéticos de BET e GAB: apenas duas constantes de fácil linearização. É um modelo empírico, definido como (CHINNAN e BEAUCHAT, 1985):

$$X_{eq} = A \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B \quad (13)$$

em que,

$X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio,  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;

$a_w$  – atividade de água, adimensional;

$A$  e  $B$  – constantes.

### ***Modelo de Peleg***

Modelo empírico de quatro parâmetros tenta conjugar duas tendências em uma equação PELEG (1993).

$$X_{eq} = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (14)$$

em que,

$X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio, kg.kg<sup>-1</sup>;

$a_w$  – atividade de água, adimensional;

$k_1, k_2, n_1$  e  $n_2$  – constantes.

A restrição para esta equação é que  $n_1 < 1$  e  $n_2 > 1$ .

### **Modelo de HENDERSON**

Um dos modelos mais usados para a predição de isotermas é a equação empírica (ASAE, 1991 b):

$$X_{eq} = \frac{\text{Ln}(1 - a_w)}{-K \cdot (T + C)^{1/n}} \quad (15)$$

em que,

$X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio, kg.kg<sup>-1</sup>;

$a_w$  – atividade de água, adimensional;

$T$  – temperatura, °C;

$C, K$  e  $n$  – constantes.

### **Modelo CHUNG & PFOST**

Este modelo é baseado na premissa que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o conteúdo de umidade CHUNG e PFOST (1967).

$$X_{eq} = E - D \cdot \text{Ln}((C - T) \cdot \text{Ln}(a_w)) \quad (16)$$

em que,

$X_{eq}$  – conteúdo de umidade de equilíbrio, kg.kg<sup>-1</sup>;

$a_w$  – atividade de água, adimensional;

$T$  – temperatura, °C;

$C, D$  e  $E$  - constantes.

WANG e BRENNAN (1991) determinaram experimentalmente dados de umidade de equilíbrio de absorção e dessorção de batata para quatro temperaturas; além dos modelos de BET e GAB, foram também utilizados os modelos de HALSEY e OSWIN para ajustar estes dados e avaliar as constantes destas equações matemáticas.

LOMAURO, BAKSHI e LABUZA (1985) avaliaram 163 dados da literatura de isotermas de frutas, vegetais, produtos cárneos, condimentos, leite, café, oleaginosas, etc., utilizando três equações de dois parâmetros e uma equação de três parâmetros. Observaram

que a equação de três parâmetros, denominada equação de GAB, apresentou melhor ajuste de dados das isotermas do que as equações de dois parâmetros (Halsey, Oswin, Iglesias e Chirife).

Diferentes métodos estatísticos de obtenção dos parâmetros de BET utilizando dados de isotermas de batata foram analisados por TOUPIN et al. (1983). Eles concluíram que o método ponderado de regressão não linear, obtido pelo procedimento dos mínimos quadrados, apresentou resultados mais confiáveis devendo-se evitar a regressão linear para estimar os parâmetros.

MAROULIS et al. (1988) fizeram um ajuste de isotermas de adsorção de uva-passa, damasco, figos e ameixas secas com o modelo de GAB, concluindo que o método de regressão influencia os resultados do modelo e recomendou o uso da regressão não linear para estimar os parâmetros com melhor precisão.

#### ***2.4.5 Teoria de Secagem***

A secagem de sólidos é uma das mais antigas e usuais operações unitárias encontradas nos mais diversos processos usados em indústrias agrícolas, cerâmicas, químicas, alimentícias, farmacêuticas, de papel e celulose, mineral e de polímeros. É também uma das operações mais complexas e menos entendida, devido à dificuldade e deficiência da descrição matemática dos fenômenos envolvidos de transferência simultânea de calor, massa e quantidade de movimento no sólido. Assim a secagem é um conjunto de ciência, tecnologia e arte, ou seja, um “know-how” baseado em extensiva observação experimental e experiência operacional (MENON e MUJUMDAR, 1987).

As razões para a secagem são tantas, quantos são os materiais que podem ser secos. KEEY (1978) descreve que um produto tem que estar capacitado para um processo subsequente ou para ser vendido. Assim, existem materiais que necessitam de uma determinada umidade para poderem ser prensados, moídos ou peletizados, pois necessitam ser secos a baixos conteúdos de umidade, permitindo um armazenamento satisfatório. Custos de transportes também são reduzidos pela remoção de grande parte da água contida no produto.

Vegetais desidratados possuem um sabor enriquecido e são também utilizados em pratos rápidos (“fast food”) e caros (PAN et al., 1997).

Segundo KEEY (1972), a secagem durante muitos séculos foi realizada com métodos totalmente sem técnica. Durante a Revolução Industrial na França foi descrita uma das primeiras técnicas de secagem de papel em folhas em uma sala com circulação de ar. Um século depois, outra técnica foi descrita em Londres na “Grande Exibição”, também para a secagem de papel em cilindros aquecidos. Leite e vegetais também eram secos através de um pequeno aquecimento. Fornos simples eram usados para a secagem de amido e porções de sal.

A partir daí uma série de novos métodos de secagem foram surgindo, devido à crescente necessidade de métodos mais eficientes e rápidos. Apesar desta evolução na arte da secagem, métodos complexos de secagem começaram a ser proposto no fim do século passado, como por exemplo, patentes de secador à radiação térmica e secador à vácuo. Estas inovações foram gradualmente sendo proliferadas e incorporadas pela indústria.

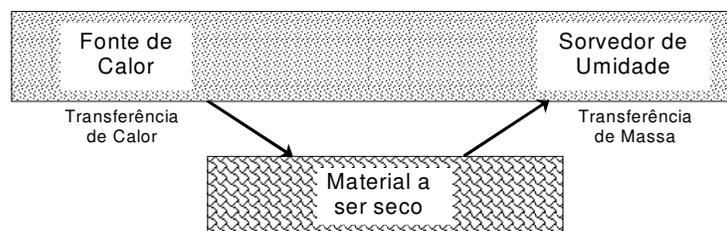
Desde o começo deste século vários trabalhos foram sendo feitos até o entendimento recente dos processos de secagem como base racional na operação e dimensionamento de secadores.

KEEY (1972) define a secagem como sendo a remoção de uma substância volátil (comumente, mas não exclusivamente, água) de um produto sólido através da evaporação desta. Esta quantidade de água presente no sólido é chamada de umidade.

Em seu outro livro, KEEY (1978) afirma que esta definição de secagem exclui a concentração de uma solução e a remoção mecânica de água por filtragem ou centrifugação. Exclui também métodos térmicos relatados à destilação, tais como a desidratação azeotrópica de alguns líquidos orgânicos. Esta definição, contudo, nos leva à grande variedade de tipos de equipamentos, abrangendo desde simples fornos a grandes câmaras em que soluções de sólidos são vaporizadas contra a corrente de ar quente formando um produto seco.

Assim, o gás pré-aquecido atravessa o sólido, aquecendo a sua superfície. A umidade presente no material é então evaporada pelo gás que se torna cada vez mais úmido, à medida que passa pela superfície do material. Como este gás é geralmente o ar e a umidade, a água, este vapor úmido pode ser descarregado diretamente na atmosfera.

Durante a secagem é necessário o fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver o sorvedor, Figura 5, de umidade para remover o vapor d'água, formado a partir da superfície do material a ser seco (PARK, 1998).



Fonte: ALONSO (1998)

Figura 5: Diagrama do processo de secagem.

É este processo de fornecimento de calor da fonte quente ao material úmido que promoverá a evaporação da água do material e em seguida a transferência de massa arrastará o vapor formado.

Do ponto de vista de fornecimento de calor, os mecanismos básicos de transferência de calor empregados indicam os possíveis equipamentos necessários. A retirada do vapor de água formado na superfície do material é analisada do ponto de vista de movimento do fluido (mecânica dos fluidos), indicando também os possíveis equipamentos para esta finalidade (PARK, 1987).

Assim, observa-se que dois fenômenos ocorrem simultaneamente quando o sólido úmido é submetido à secagem (MENON e MUJUMDAR, 1987):

- Transferência de energia (comumente calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial. Esta transferência depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido (forma física) e pressão.
- Transferência de massa (umidade), do interior à superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade no material sólido é função da natureza física do sólido, sua temperatura e conteúdo de umidade.

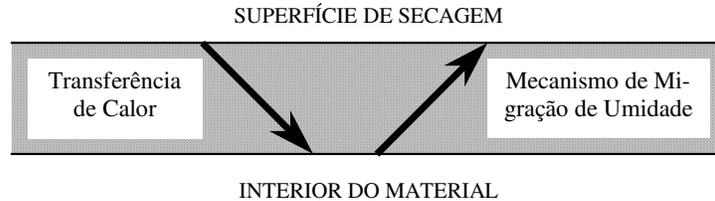
Os mecanismos de transferência interna de massa, durante a secagem de materiais biológicos, podem ser influenciadas por dois fenômenos colaterais durante a secagem (PARK, 1998):

- Existência da contribuição do soluto durante a secagem. Por exemplo, o soluto como açúcar da ameixa encontra-se depositado na superfície durante a secagem, formando uma crosta que diminui a velocidade de secagem. Outro exemplo é a experiência com beterraba açucareira mostrando que a mesma, é seca mais rapidamente quando é desaçucarada antes da secagem.
- Os produtos biológicos são células vivas exibindo, portanto, comportamento específico onde a célula é distendida pelo líquido contido nele e, em consequência, a parede celular é submetida a tensão e o líquido contido nela é submetido a compressão. Este fenômeno é conhecido como "turgor". Conforme procede a secagem, com a retirada de água, a pressão que o líquido exerce contra a parede celular diminui. Os fenômenos associados a esta diminuição de pressão são tratados como consequência do encolhimento do material. O fenômeno de encolhimento do material não causaria muito problema durante a secagem se não fossem os efeitos colaterais que os mesmos causam no material. Conforme o material encolhe durante a secagem, a superfície do material endurece (*case hardening*) por sofrer o impacto da secagem primeiramente, sendo assim o material deforma-se e fissa-se. Um exemplo seria a fissura durante a secagem do macarrão. Outro exemplo seria a fissura de arroz durante a secagem.

#### **2.4.6 Mecanismos de migração de umidade**

As considerações sobre como a água é transportada do interior do sólido à superfície fundamentam as teorias existentes na secagem (PARK, 1998).

O movimento de água do interior do material até à superfície é analisado pelos mecanismos de transferência de massa, que indicará a dificuldade de secagem nos materiais. Durante a secagem, para que haja a evaporação de água da superfície do material ao ambiente, a água deve ser transportada do interior do sólido até a superfície. Representando em diagrama, Figura 6, no interior do sólido, tem-se:



Fonte: ALONSO (1998)

Figura 6: Diagrama da migração de sólido no interior de um sólido.

Os mecanismos mais importantes são:

- Difusão líquida: ocorre devido à existência do gradiente de concentração;
- Difusão de vapor: ocorre devido ao gradiente de pressão de vapor, causado pelo gradiente de temperatura;
- Escoamento de líquido e de vapor: ocorrem devido à diferença de pressão externa, de concentração, capilaridade e alta temperatura.

Todas estas considerações, tais como, conteúdo inicial de umidade do material, conteúdo final de umidade a que o material pode chegar (umidade de equilíbrio), como a água está relacionada com a estrutura do sólido e como o transporte da água é feito do interior à superfície do sólido durante a secagem, servem para fundamentar o fenômeno de secagem.

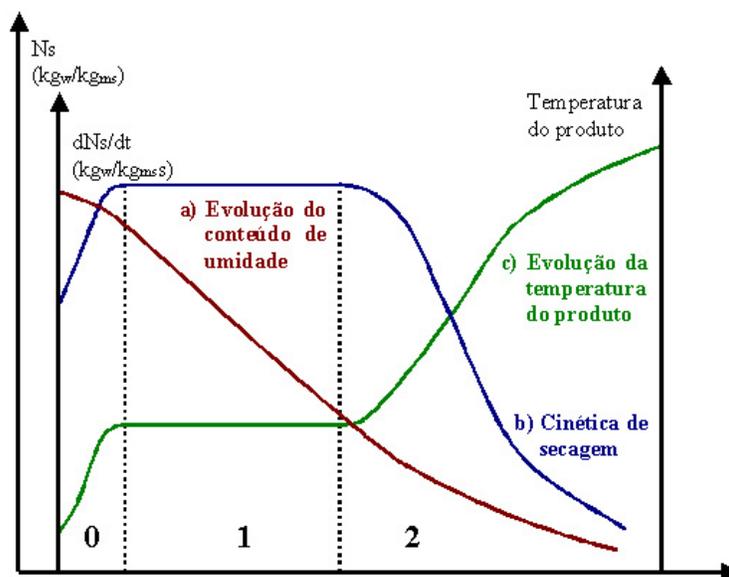
No entanto estamos longe de estabelecer uma única relação teórica que possibilite generalizações nos tratamentos na secagem.

#### **2.4.7 Curvas de secagem**

Os produtos biológicos são muito diferentes entre si, devido a sua forma, estrutura, e suas dimensões, além das condições de secagem serem muito diversas, de acordo com as propriedades do ar de secagem e a forma como se faz o contato ar-produto. Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto

determina a transferência de vapor no ar. Parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água e a outra para elevar a temperatura da mistura (DAUDIN, 1983).

A evolução destas transferências simultâneas de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida esquematicamente em três períodos, mostrados na Figura 7, onde são apresentadas as curvas de evolução do teor de água do produto ( $N_s$ ), de sua temperatura ( $T_s$ ) e da velocidade de secagem ( $dN_s/dt$ ), também chamada de cinética de secagem, ao longo do tempo, no experimento utilizando ar de propriedades constantes.



Fonte: ALONSO (1998)

Figura 7: Curva de secagem (exemplo).

A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem (umidade do produto,  $N_s$ , em base seca, em relação à evolução do tempo de secagem,  $t$ ). É a curva obtida pesando o produto a cada intervalo de tempo pré-fixado durante a secagem sob determinadas condições.

A curva (b) representa a cinética de secagem do produto,  $dN_s/dt$ , obtida diferenciando a curva (a). A curva (c) representa a temperatura do produto durante a secagem.

Descrevendo os três períodos tem-se:

*Período 0 : Período de indução ou período de se entrar em regime operacional.*

No começo da secagem, a temperatura do sistema ar-produto é baixa e a pressão parcial de vapor da água na superfície do produto ( $p$ ) é débil, e por conseqüência, a transferência de massa e a taxa de secagem também são débeis. Com a elevação da temperatura do produto ocorre o aumento de pressão e da taxa de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem.

*Período 1 : Período de taxa constante de secagem.*

Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e é igual à temperatura de bulbo úmido do ar, característica do fato de que as transferências de calor e de massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante.

Este período continua, enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto for suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície.

É bom ressaltar que para os materiais biológicos é difícil a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que as resistências às transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação da superfície ao ambiente seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material.

*Período 2 : Período de taxa decrescente de secagem.*

Desde o momento em que a água que migra do interior do sólido para a superfície começa a ser deficiente na superfície, a taxa de secagem diminui.

Apesar de alguns autores definirem o valor de teor de água do produto no ponto de transição entre os períodos 1 e 2 como sendo o teor de água crítico ( $N_s, cr$ ), seria conveniente denominar este ponto como o ponto de inflexão de taxa constante à taxa decrescente de secagem, pois este ponto, longe de ser uma propriedade física do material, é um ponto que depende inclusive das condições operacionais de secagem.

Durante este período, a troca de calor não é mais compensada, conseqüentemente, a temperatura do produto aumenta e tende assintoticamente à temperatura do ar. Por todo este período o fator limitante é a migração interna de água. Esta redução da taxa (ou velocidade) de secagem é às vezes interpretada como uma diminuição da superfície molhada no período 2, mas a interpretação mais freqüente é pelo abaixamento da pressão parcial de vapor de água na superfície. No final deste período o produto estará em equilíbrio com o ar ( $N_s = N_s, e$ ) e a velocidade de secagem é nula.

Na secagem da maioria dos produtos biológicos, somente o período de secagem à taxa decrescente (período 2) está presente. SHERWOOD (1929 a e b), descrevendo a secagem do pescado, observou que o período 1 é muito mais curto que aquele indicado para categoria. SARAVACOS e CHARM (1962) e FORNELL et al. (1980) indicavam também, curtos períodos 1 para os produtos alimentares, mas a temperatura do produto evolui de sua temperatura inicial até a temperatura do ar, sem estabilizar na temperatura de bulbo úmido.

O período de secagem à taxa decrescente é às vezes dividido em dois ou três outros períodos. Entretanto, nos produtos agrícolas e alimentares é bem difícil indicar com clareza as divisões nas curvas experimentais de secagem.

De acordo com STRUMILLO e KUDRA (1986) o período de taxa decrescente pode ser ainda dividido em duas fases:

- Primeira fase: a água livre (fase líquida) presente no interior do produto é contínua, sem a presença de ar, e ocupa todos os poros do produto. O movimento de água do interior à superfície ocorre por capilaridade e este mecanismo controla a velocidade de secagem.
- Segunda fase: a remoção de água da superfície de evaporação provoca a entrada de ar no interior do produto, o que dá origem a bolsas de ar que ficam dispersas na fase líquida dentro dos poros. Nesta fase o escoamento capilar ocorre apenas em alguns pontos localizados.

No decorrer do período de secagem à taxa decrescente (a única geralmente observada pelos produtos biológicos), é a migração interna da água que fixa a cinética de secagem. Os diferentes mecanismos que governam o movimento da água são: o movimento de água líquida sob efeito das forças de gravidade (desprezível na secagem de produtos biológicos); a migração capilar da água líquida sob a ação da tensão superficial; a difusão de água líquida sob o efeito de um gradiente de umidade segundo a Lei de Fick; a difusão de água líquida adsorvida sobre as superfícies internas dos poros vazios (somente para teores de água muito fracos); a difusão de vapor sob o efeito de um gradiente de pressão parcial de vapor de água; o escoamento de água sob o efeito de uma diferença de pressão total entre o interior e o exterior de produtos alimentícios, e a migração de água líquida ou vapor sob o efeito do gradiente de temperatura.

Estas transferências internas de massa são influenciadas por dois fenômenos particularmente importantes nos produtos biológicos: a migração dos solutos e a deformação do produto.

#### ***2.4.8 Cinética de secagem***

Os métodos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente dependendo do período de secagem considerado. No período de taxa de secagem constante são as transferências de calor e de massa na interface ar-produto que governam a secagem e fixam a velocidade de secagem, enquanto, que no segundo período, são as transferências internas que são limitantes (DAUDIN, 1983).

##### *Período de secagem com taxa constante*

Neste período, as equações definindo as transferências de calor e de massa na interface ar-produto são estabelecidas fazendo referência a uma noção de condutância de superfície, interpretada por um fenômeno de camada limite.

Na prática, a equação de transferência de calor fornece a estimativa mais segura da taxa de secagem. Embora correlações no cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa tenham sido propostos na literatura, poucos dados são disponíveis para permitir que as

constantes destas correlações sejam fixadas com segurança. Estes coeficientes são função da espessura do filme de ar que envolve o produto na secagem e desta forma são afetados pela velocidade do ar de secagem e o seu ângulo de incidência sobre a superfície seca (RIZVI, 1986).

No processo de secagem de alimentos fica difícil determinar exatamente o conteúdo de umidade que separe a taxa constante da taxa decrescente, devido ao encolhimento. Entretanto, alguns valores deste conteúdo de umidade, no final do período de secagem à taxa constante, têm sido encontrados variando entre valores de 3,5 a 5,0 (kg de água/kg matéria seca) para vegetais e de 5,5 a 7,7 (kg de água/kg matéria seca) (SARAVACOS e CHARM, 1962).

PARK (1987) relata que o ponto de inflexão do período de taxa constante e decrescente de secagem não representa propriedade, dependendo inclusive dos parâmetros operacionais. Portanto, este ponto não deve receber a denominação de “ponto crítico”. A denominação mais correta seria o “ponto de transição” do período de taxa constante ao período de taxa decrescente ou o “ponto de inflexão” das taxas. O ponto crítico na taxa de secagem estaria situado no período de taxa decrescente, representando a transição do estado fenicular e pendular.

#### *Período de secagem com taxa decrescente*

Este período é quase sempre o único observado na secagem de produtos agrícolas e alimentícios. A complexidade dos fenômenos da secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplas fórmulas empíricas para predizerem a taxa de secagem.

De acordo com CHIRIFE (1981), os principais mecanismos de transporte durante o período de taxa decrescente são: difusão líquida, escoamento capilar e difusão de vapor. Segundo KING (1968) a difusão de vapor é o mecanismo predominante durante a segunda fase deste período.

#### 2.4.9 Migração de água por difusão

Esta teoria se apóia exclusivamente sobre a lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. Utilizando a lei de Fick, na equação de balanço de massa de água no interior do produto, tem-se a equação 17:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ef} \nabla X) \quad (17)$$

onde:

X – conteúdo de água

$D_{ef}$  – difusividade efetiva

t- tempo

Esta forma de Fick é simplificada, já que ela despreza a interdifusão, mas esta hipótese é justificada, uma vez que, a água migra dentro de uma matriz fixa.

Independentemente dos trabalhos sobre secagem, CRANK (1975) apresenta um grande número de soluções da equação de difusão nas condições iniciais e de contorno variados. Entretanto, estas soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples (corpos semi-infinitos; placas, cilindros e esferas) e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água. No caso de secagem em sistemas de coordenadas cartesianas, com direção unidirecional em uma placa de espessura  $2L$ , equação 18:

$$\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{ef} \frac{\partial X}{\partial z} \right) \quad (18)$$

A equação 18, com as seguintes condições inicial e de contornos:

$t = 0$	$0 < z < L$	$X = X_0$
$t > 0$	$z = 0$	$\frac{\partial X}{\partial z} = 0$
$t > 0$	$z = L$	$X = X_{eq}$

E aplicando:

$$\bar{X} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L X(z, t) dz$$

Torna-se:

$$W_{\text{uni}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{eq}}}{X_o - X_{\text{eq}}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{ef}} \frac{t}{4L^2}\right] \quad (19)$$

Para situações nas quais o coeficiente de difusão é dependente da concentração, Schober e Thijssen, citados por RIZVI (1986), desenvolveram o método de regime regular no cálculo da taxa de secagem. O período de regime regular foi definido como o tempo durante o processo de difusão transiente, no qual as mudanças de concentração com o tempo são tomadas em conta e o efeito da condição inicial sobre o processo é desprezado. Na aplicação deste método torna-se necessário o conhecimento da curva de regime regular na concentração da superfície constante e temperatura desejada.

Segundo RIZVI (1986), Bruin e Luyben utilizando este método calcularam com razoável precisão as curvas de secagem de diversos alimentos líquidos e sólidos.

Este método é baseado na suposição de que a transferência de calor possa ser desprezada e a secagem possa ser tratada como uma difusão puramente controlada pelo fenômeno de transferência de massa. Isto foi baseado em vários estudos experimentais que indicaram a existência de pequenos gradientes de temperaturas dentro dos alimentos durante o processo de secagem (CHIRIFE, 1981; SARAVACOS e CHARM, 1962; VACCAREZZA et al., 1974).

Algumas hipóteses têm de ser observadas na aplicação deste modelo:

1. A difusividade de água é considerada constante;
2. O produto é considerado homogêneo;
3. As dimensões do produto permanecem constantes ao longo do tempo;
4. O movimento da água resulta do gradiente do conteúdo de umidade na partícula;
5. A superfície do produto entra em equilíbrio imediatamente com o ar de secagem;

6. O conteúdo de umidade limite é o conteúdo de umidade de equilíbrio do produto.

Este modelo tem sido aplicado para ajustar dados de secagem de vários materiais biológicos. (SARAVACOS e CHARM, 1962; LABUZA e SIMON, 1970; KARATHANOS et al., 1990).

Este método é baseado na suposição de que a transferência de calor possa ser desprezada e a secagem possa ser tratada como a difusão puramente controlada pelo fenômeno de transferência de massa. Isto foi baseado em vários estudos experimentais que indicaram a existência de pequenos gradientes de temperaturas dentro dos alimentos durante o processo de secagem.

O coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ) é a difusividade efetiva, que engloba os efeitos de todos os fenômenos podendo intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão de seu emprego.

A aplicação deste conceito é atribuída aos pesquisadores LEWIS (1921) e SHERWOOD (1929 a e b).

#### **2.4.10 Energia de Ativação**

A energia de ativação foi estimada baseada em na equação do tipo Arrhenius que relaciona difusividade com temperatura:

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_0) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (20)$$

onde,

$D_{ef}$  - difusividade efetiva,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;

$D_0$  - Fator de Arrhenius,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;

$Ea$  - energia de ativação,  $J \cdot mol^{-1}$ ;

$R$  - constante universal dos gases =  $8,3144 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ;

$T$  - temperatura absoluta, K.

## 2.5 Armazenamento de Plantas Medicinais

Após a secagem, a conservação do produto dependerá de três itens básicos: umidade residual, embalagem e tempo de armazenamento.

Na prática, o usual é embalar quando o produto encontra-se levemente quebradiço. Outra maneira é pesar a planta no momento que chega ao local de secagem e nos dias consecutivos, e quando apresentar peso constante estará apto a ser embalado.

O teor de umidade ideal após a secagem deve ser 5 a 10% em folhas e flores, nas cascas e raízes esta umidade varia entre 12 e 20%, em base úmida (MARTINS et al., 1994). O local de armazenamento deve ser limpo e sanitizado previamente a cada vez que nova planta entra no galpão.

O acondicionamento vai depender do volume que se deseja armazenar. Pequenas quantidades podem ser armazenadas em vidro ou sacos de polietileno, que permitem boa conservação.

SILVA et al., (1999), avaliando a qualidade de três plantas medicinais, orégano, mil folhas e salsa, secas em câmara com desumidificador e armazenadas por seis meses e um ano em embalagens de vidro, saco de papel e polietileno de baixa densidade, concluíram que a qualidade microbiológica das plantas foi melhor preservada em embalagem de vidro.

O uso de saco de juta é recomendado na embalagem de grandes produções. Em todos os casos recomendam-se pisos com estrados de madeira e não encostados na parede. Deve haver inspeções periódicas, e qualquer indício de deterioração as plantas devem ser retiradas do local.

Cada lote a ser seco, deve ser identificado com o número, nome do produtor, período de secagem, tipo de secagem utilizada, início e término da secagem e o visto da pessoa responsável pelo armazenamento, estes cuidados garantem a qualidade e identidade do produto. Em cada espécie, estando seca ou fresca, existirá um ótimo entre embalagem e tempo de estocagem. Pesquisas e experimentações ao longo do tempo é que poderão chegar a estas respostas.

SANKAT e MAHARAJ (1996), avaliando características pós-colheita de *Eryngium foetidum* L. verificaram que a embalagem em pacotes de polietileno de baixa densidade retardou a degradação da clorofila e a perda de odor, mantendo o sabor. SHALABY et al. (1988), estudaram o efeito do armazenamento de óleo essencial de *Mentha arvensis* L.,

verificaram diferenças na composição do óleo essencial ao longo do tempo. Se todos os cuidados durante a colheita, pós colheita e armazenamento forem realizados, o produto chegará ao final da cadeia produtiva com boas características para a comercialização.

### ***2.5.1 Embalagens protetoras***

A qualidade dos produtos alimentícios e fitoterápicos depende diretamente de fatores de natureza química, física e biológica, que atuam sobre o produto durante o período de tempo entre sua produção e seu consumo, que é denominado vida-de-prateleira. Neste contexto, a embalagem é de importância fundamental.

O armazenamento de alimentos sem a proteção externa, a embalagem, conduz à oxidação e a degradação de alguns constituintes, o que no caso das plantas medicinais é indesejável, pois o recomendável é justamente preservar sua composição física e química.

Dentre inúmeras funções, a de maior destaque em uma embalagem é o fato de entregar ao consumidor o produto com o mesmo nível de qualidade, ou bem próximo a este, dos produtos frescos. A embalagem atua como barreira de proteção do produto contra o contato direto com o ambiente, evitando ou diminuindo assim, as contaminações, manuseio inadequado e perda das características do produto. No entanto, a embalagem pode ela mesma, representar uma fonte de riscos, através da migração de substâncias de sua própria constituição, ao produto (Mc GUINNESS, 1996).

As embalagens mais usuais de plantas medicinais secas são plásticos, papel, vidro e sacos de juta. Dentre estas, destaca-se o polietileno de baixa densidade, o vidro e o papel.

O polietileno de baixa densidade é obtido a partir do gás etileno e, uma vez polimerizado, possui estrutura tridimensional onde os átomos de carbono estão dispostos em zig-zag. Sua estrutura molecular é complexa e as ramificações presentes são responsáveis por variações em suas propriedades, como densidade, dureza, flexibilidade, viscosidade e transparência (MIDIO et al., 2000).

O plástico é o material mais utilizado em embalagens, pois possui resistência, transparência e tem permeabilidade relativamente baixa ao vapor de água. É quimicamente inerte e praticamente não possui odor e nem transmite sabor significativo aos alimentos (CABRAL et al., 1978). No entanto, no caso de plantas medicinais aromáticas, acondicionadas

por longos períodos, pode ocorrer perda gradual do aroma, uma vez que é permeável a muitos óleos essenciais.

## **2.6 Controle de Qualidade Microbiano em Drogas Vegetais**

O valor comercial das plantas medicinais é determinado por sua qualidade (SCHEFFER et al., 1991), desta forma o aspecto microbiológico merece imprescindível consideração, pois o exame de determinada planta fornece informações importantes sobre sua qualidade, higiene e sanitização em sua manipulação e, ao longo do processamento, adequação das técnicas utilizadas na preservação e a eficiência das operações de transporte e armazenamento do produto (MELO et al., 2000).

As matérias-primas de origem vegetal para produção de fitoterápicos devem atender os padrões da resolução nº. 48 de 16/03/2004, que exige para a planta fresca, pesquisas de contaminantes microbiológicos, entre outros.

Os alimentos de forma geral, incluindo as plantas medicinais, que podem ser consideradas hortaliças folhosas, apresentam boas condições ao crescimento e desenvolvimento de microrganismos. Alguns fatores colaboram para a presença dos microrganismos, como características da própria espécie, umidade, pH e a presença de condições adequadas. Logo temos os fatores intrínsecos e os extrínsecos.

Segundo DALL' AGNOL e NASCIMENTO (1998) os maiores problemas enfrentados pela indústria de fitoterápicos com relação a qualidade das matérias-primas de origem vegetal é a contaminação microbiológica. Este autores analisaram 627 lotes de matérias-primas de 87 diferentes espécies de plantas e verificaram que 46,7% foram rejeitadas por conter fungos e leveduras, 11,2% por conter microrganismos patogênicos sendo que, destes, 71,4% apresentaram contaminação por *Escherichia coli*. Estes resultados indicaram que os principais microrganismos envolvidos na contaminação microbiológica das drogas vegetais são os fungos e, entre os patógenos a *E. coli*. Portanto, para se obter matéria-prima de origem vegetal em boas condições higiênico – sanitárias é necessário estabelecer normas de boas práticas de cultivo, colheita, beneficiamento após a colheita e, também, certificar fornecedores e realizar controle microbiológico das matérias-primas.

Trabalhos realizados pelo Herbarium Laboratório Botânico LTDA, avaliando a qualidade de plantas aromáticas comercializadas em Curitiba/PR, mostram que de dez espécies estudadas, 53% apresentaram teor de óleo essencial inferior ao especificado e 12% apresentaram-se contaminadas por bolores e insetos.

Nestas condições, em função da avaliação microbiológica da planta, será possível uma estimativa de sua vida útil, bem como, pela pesquisa de microrganismos patogênicos ou indicadores de contaminação fecal, será positivada ou não a existência de riscos à saúde pública advindos de seu consumo (AZEVEDO et al., 1988).

As plantas medicinais após a colheita podem conter grande número de fungos e bactérias, geralmente provenientes do solo, pertencentes à microflora natural de certas plantas ou mesmo introduzidas durante a manipulação (SIMÕES, 1999; CHAVES, 1993). Dependendo das condições de manejo e beneficiamento pós-colheita, microrganismos viáveis podem desenvolver-se, intensificando a contaminação (WHO, 1992).

COSTA et al., (1999) avaliando tratamentos pós-colheita em assa peixe, observaram que as plantas lavadas com solução de hipoclorito de sódio e com jato de água mantiveram-se dentro dos padrões de comercialização quanto a contaminação microbiana.

SILVA et al., (1999) avaliando padrões microbiológicos em três espécies medicinais, verificaram que para salsa, orégano e mil folhas a contaminação por fungos, bolores e leveduras foi maior em embalagem de vidro.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Obtenção da Matéria-prima: Calêndula**

A matéria-prima utilizada calêndula (*Calendula officinalis* L.), foi produzida no campo experimental do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas - CPQBA, da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), localizado em Paulínia – SP, latitude sul 22° 48 min, 47° 0 min longitude oeste, 669 altitude, solo tipo latossolo vermelho escuro argiloso.

### 3.1.1 Beneficiamento pós-colheita

Após a colheita, as flores, no caso, as inflorescências foram encaminhadas à determinação das isothermas, curvas de secagem em distintos secadores, extração de óleo volátil e armazenamento, conforme detalhado a seguir.

### 3.1.2 Umidade de equilíbrio

Na obtenção da umidade de equilíbrio da calêndula foram utilizadas estufas de circulação de ar forçado, balança digital analítica (precisão de 0,0001g), termômetros, dessecadores, cadinhos de alumínio e soluções salinas.

Foi utilizada da calêndula apenas as flores (inflorescências). O peso das amostras foram de 2 a 3 gramas, colocadas em cadinhos de PVC, em triplicata, dentro de dessecadores cada um contendo a solução salina saturada diferente, simulando nove diferentes condições constantes de umidade relativa (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de atividade de água de acordo com a solução salina.

T [°C]	Solução salina								
	LiCl	K(OH) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaBr	KI	Mg(NO) <sub>2</sub>	NaCl	KCl	Na(NO) <sub>2</sub>
30	11,28	7,38	32,44	56,03	67,89	72,06	75,09	83,62	-
45	11,16	5,94	31,1	51,95	65,26	46,93	74,52	81,74	-
60	10,95	5,49	29,26	49,66	63,11	-	74,5	80,25	67,35

Esses dessecadores foram colocados dentro de estufas de circulação forçada às temperaturas de 30, 45 e 60°C e submetidas ao método gravimétrico padrão (GÁL, 1975), iniciando-se medidas periódicas da redução da massa de calêndula, até as massas tornarem-se equilibradas e constantes. A massa seca foi determinada colocando-se amostras de cada experimento em estufas à 105°C por 24 horas (ASAE, 1991 a).

O método *Quasi-Newton* (STATISTICA, 1995) de análise de regressão não linear foi usado para estimar as constantes dos modelos. A regressão foi repetida com estimativas de vários valores iniciais acima e abaixo dos calculados (método iterativo: PELEG, 1993). O critério usado na avaliação foi o módulo do erro relativo médio:

$$E = \frac{100}{ne} \sum_{i=1}^{ne} \frac{|VE - VP|}{VE} \quad (21)$$

Onde:

VE – valores obtidos experimentalmente

VP – valores preditos pelo modelo

E – erro relativo

Geralmente, são considerados que valores de erro relativo médio abaixo de 10% indicam um razoável ajuste nas práticas propostas (AGUERRE et al., 1989).

### 3.1.3 Secador de coluna convectivo vertical

No processo de secagem utilizou-se o secador de coluna convectivo vertical da faculdade de engenharia agrícola (FEAGRI - Unicamp), no qual foram colocadas amostras de aproximadamente 145 g de produto, com o acompanhamento do peso a fim de se observar o comportamento das curvas de secagem em três temperaturas diferentes (30, 45 e 60°C), que são as temperaturas usadas na prática de secagem em plantas medicinais aromáticas.

O sistema é composto por ventilador, aquecedor e dutos. O fluxo de ar, para fornecer a velocidade desejada foi controlado na entrada do ventilador, por um dispositivo de madeira tipo comporta e sua velocidade medida por anemômetro com leitura digital na saída do ar do secador (Figura 8).

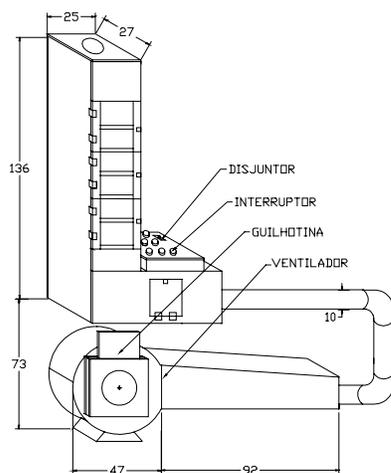


Figura 8 - Secador convectivo vertical, esquema a esquerda com fluxo de ar vertical (dimensões em cm), e foto do secador utilizado no experimento.

### 3.1.4 Estufa com circulação forçada de ar

Na estufa com circulação forçada de ar (Figura 9) foi seca uma quantidade maior de flores de calêndula, nas mesmas temperaturas citadas acima, a fim de se comparar os tipos de secagem no rendimento de óleo essencial.



Figura 9 – Estufa com circulação forçada de ar.

### 3.1.5 Secador à gás

No secador a gás (Figura 10 e 11) as flores foram secas nas mesmas temperaturas citadas acima, a fim de se comparar os tipos de secagem no rendimento de óleo essencial.

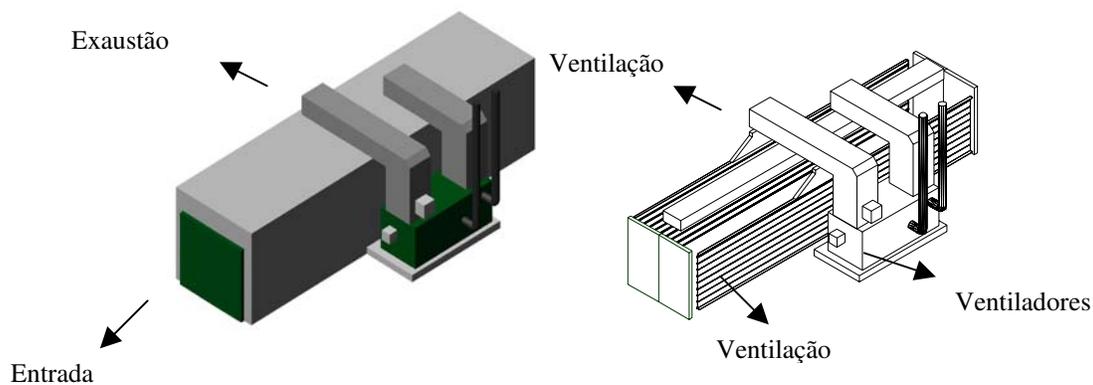


Figura 10 - Desenho do Secador a Gás (túnel de secagem), à esquerda, vista externa à direita, vista interna.



Figura 11 - Detalhe interno do secador a gás.

### ***3.1.6 Extração de óleo volátil***

A extração do óleo essencial foi realizada pelo método de arraste por vapor d'água com adaptações (Figura 12) (MARTINS, 1996; LOPES, 1997; CASTRO, 1998; KAMADA, 1998). A extração de óleo foi utilizada tanto nos tratamentos de secagem e ainda nos de armazenamento.

Antes de realizar as extrações do óleo essencial, procederam-se testes preliminares, com a finalidade de ajustar a metodologia, os quais tiveram os seguintes resultados, tempo de arraste aproximadamente 120 min; massa de plantas frescas e seca utilizada na extração, 50 a 145g e volume do hidrolato coletado 1L.

O óleo essencial foi extraído com diclorometano, três partições com 50 mL de solvente cada (3 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente removido sob pressão reduzida em evaporador rotativo.

Determinou-se a massa (g) de óleo obtida e calculou-se o rendimento de óleo, em relação à matéria seca da planta.

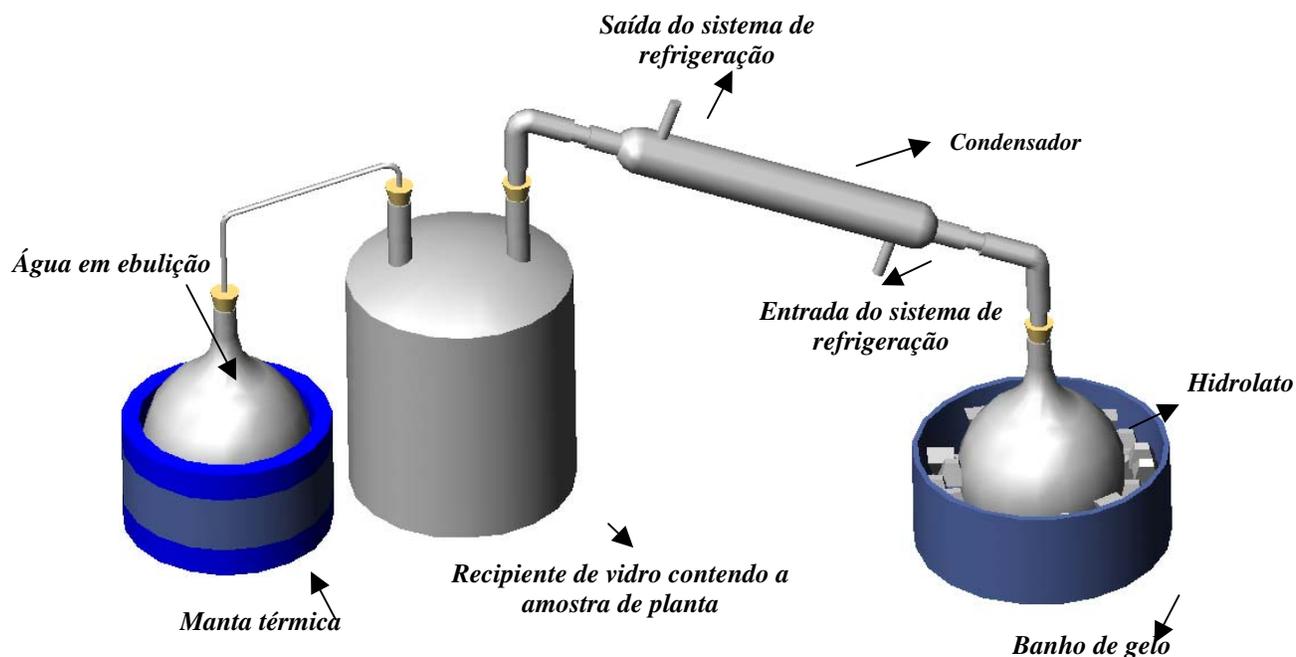


Figura 12 - Protótipo do aparelho extrator de óleo por arraste à vapor, (Ilustração feita por Oliveira,R.A.,2003).

### ***3.1.7 Análises químicas***

#### ***Cromatografia em fase gasosa***

As amostras de óleo essencial, armazenadas sob refrigeração ao abrigo da luz, em frascos de vidro âmbar com tampa rosqueada e vedada com parafilme, foram analisadas por meio de cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectro de massas (CG/MS), como detalhado a seguir.

#### ***Cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas***

As análises de identificação dos constituintes voláteis das plantas estudadas, foram realizadas em cromatógrafo a gás HP 5890-II (Hewlett-Packard) com detetor de massas HP-5971 e coluna capilar HP-5 (25m X 0,20mm x 0,33 $\mu$ m). Temperaturas: injetor 220°C, detetor: 280°C e coluna: 60°C→3°C.min<sup>-1</sup> até 240°C→7 min@240°C. He superseco (1,0mL.min<sup>-1</sup>) foi

usado como gás de arraste. Parâmetros de detetor -220°C, faixa de massa -30-550 u.m.a, fonte de íons -70 eV.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os do banco de dados do aparelho (Wiley 140.000) e pelo índice de Kovats de cada componente (ADAMS, 1995).

### ***3.1.8 Armazenamento***

#### ***Embalagens***

Após a secagem à temperatura de 30° C, no secador a gás e em estufa com circulação forçada de ar, as plantas foram homogeneizadas a fim de se obter lotes com amostragem composta, uma vez que a colheita foi semanal, em seguida as plantas foram acondicionadas em embalagens de papel Kraft tipo exportação, vidro e polietileno de baixa densidade (Figura 13), e levadas em seguida ao Ervanário (Figuras 14 e 15) onde foram avaliadas durante o período de um ano de armazenamento.



Figura 13 - Embalagens protetoras: papel kraft, vidro e polietileno de baixa densidade, vista da esquerda para direita na figura.



Figura 14 - Vista interna do Ervanário, da esquerda para direita, material armazenado em embalagem kraft e polietileno de baixa densidade.



Figura 15 - Vista interna do Ervanário, material armazenado em embalagem vidro.

### ***3.1.9 Análise microbiológica***

As análises microbiológicas foram feitas na Fundação André Tosello. Avaliou-se os microorganismos patogênicos conforme descrito pela OMS (Organização Mundial de Saúde), após a secagem e seis meses após o armazenamento.

## **3.2 Obtenção da Matéria-prima: Carqueja**

A carqueja (*Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker L.) utilizada, foi produzida no campo experimental do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas - CPQBA, da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp),

localizado em Paulínia – SP, latitude sul 22° 48 min, 47° 0 min longitude oeste, 669 altitude, solo tipo latossolo vermelho escuro argiloso.

### 3.2.1 *Beneficiamento pós-colheita*

Após a colheita, o caule modificado (ramos alados), foram encaminhadas para determinação das isotermas, curvas de secagem em distintos secadores, extração de óleo volátil e armazenamento, conforme detalhado a seguir.

### 3.2.2 *Umidade de equilíbrio*

Na obtenção da umidade de equilíbrio da carqueja foram utilizadas estufas de circulação de ar forçado, balança digital analítica (precisão de 0,0001g), termômetros, dessecadores, cadinhos de alumínio e soluções salinas, mesmo processo utilizado na calêndula.

O peso das amostras foram de 2 a 3 gramas, colocadas em cadinhos de PVC, em triplicata, dentro de dessecadores cada um contendo a solução salina saturada diferente, simulando nove diferentes condições constantes de umidade relativa (Tabela 1).

Esses dessecadores foram colocados dentro de estufas de circulação forçada às temperaturas de 30, 45 e 60 °C e submetidas ao método gravimétrico padrão (GÁL, 1975), iniciando-se medidas periódicas da redução da massa de carqueja, até as massas tornarem-se equilibradas e constantes. A massa seca foi determinada colocando-se amostras de cada experimento em estufas à 105°C por 24 horas (ASAE, 1991 a).

O método *Quasi-Newton* (STATISTICA, 1995) de análise de regressão não linear foi usado para estimar as constantes dos modelos. A regressão foi repetida com estimativas de vários valores iniciais acima e abaixo dos calculados (método iterativo: PELEG, 1993). O critério usado na avaliação foi o módulo do erro relativo médio, como visto no experimento com calêndula:

$$E = \frac{100}{ne} \sum_{i=1}^{ne} \frac{|VE - VP|}{VE} \quad (21)$$

Geralmente, são considerados que valores de erro relativo médio abaixo de 10% indicam um razoável ajuste nas práticas propostas (AGUERRE et al., 1989).

### ***3.2.3 Secador de coluna convectivo vertical***

No processo de secagem utilizou-se o secador de coluna convectivo vertical da faculdade de engenharia agrícola (FEAGRI - Unicamp) (Figura 8), no qual foram colocadas amostras de aproximadamente 150 g de produto, com o acompanhamento do peso afim de se observar o comportamento das curvas de secagem em três temperaturas diferentes (30, 45 e 60 °C).

### ***3.2.4 Estufa com circulação forçada de ar***

Na estufa com circulação forçada de ar (Figura 9) foi seca uma quantidade maior de carqueja, nas mesmas temperaturas citadas acima, a fim de se comparar os tipos de secagem em relação ao rendimento de óleo essencial.

### ***3.2.5 Secador à gás***

No secador a gás (Figura 16) as plantas foram secas nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, com o objetivo de comparar os padrões de secagem em diferentes secadores.



Figura 16 - Detalhe interno do secador a gás, disposição das bandejas de secagem ao longo do processo.

### ***3.2.6 Extração de óleo volátil***

A extração do óleo essencial foi realizada pelo método de arraste por vapor d'água (MARTINS, 1996; LOPES, 1997; CASTRO, 1998; KAMADA, 1998) (Figura 12). A extração de óleo foi utilizada tanto nos tratamentos de secagem e ainda nos de armazenamento.

Antes de realizar as extrações do óleo essencial, procederam-se testes preliminares, com a finalidade de ajustar a metodologia, os quais tiveram os seguintes resultados, tempo de arraste aproximadamente 120 min; massa de plantas frescas e seca utilizada na extração, 100 a 145g e volume do hidrolato coletado 1L.

O óleo essencial foi extraído com diclorometano, três partições com 50 mL de solvente cada, separando a água do óleo (3 x 50 mL). A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente removido sob pressão reduzida em evaporador rotativo.

Determinou-se a massa (g) de óleo obtida e calculou-se ao rendimento de óleo, em relação à matéria seca da planta.

### ***3.2.7 Análises químicas***

#### ***Cromatografia em fase gasosa***

As amostras de óleo essencial, armazenadas sob refrigeração ao abrigo da luz, em frascos de vidro âmbar com tampa rosqueada e vedada com parafilme, foram analisadas por meio de cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectro de massas (CG/MS), como detalhado a seguir.

#### ***Cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas***

As análises de identificação dos constituintes voláteis das plantas estudadas, foram realizadas em cromatógrafo a gás HP 5890-II (Hewlett-Packard) com detetor de massas HP-5971 e coluna capilar HP-5 (25m X 0,20mm x 0,33 $\mu$ m). Temperaturas: injetor 220°C, detetor: 280°C e coluna: 60°C  $\rightarrow$  3°C.min<sup>-1</sup> até 240°C  $\rightarrow$  7 min@240°C. He superseco (1,0mL.min<sup>-1</sup>) foi usado como gás de arraste. Parâmetros de detetor -220°C, faixa de massa -30-550 u.m.a, fonte de íons -70 eV.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os do banco de dados do aparelho (Wiley 140.000) e pelo índice de Kovats de cada componente (ADAMS, 1995).

### 3.2.8 *Armazenamento*

#### *Embalagens*

Após a secagem à temperatura de 30° C, no secador a gás e em estufa com circulação forçada de ar, as plantas foram homogeneizadas a fim de se obter lotes com amostragem composta, em seguida as plantas foram acondicionadas em embalagens de papel Kraft tipo exportação, vidro e polietileno de baixa densidade (Figura 17), e levadas em seguida ao Ervanário onde foram avaliadas quanto ao óleo essencial durante o período de um ano de armazenamento, a cada mês (intervalos de um mês de estocagem). O Ervanário (Figura 18 e 19) é uma sala de alvenaria, onde o material embalado fica disposto em prateleira de madeira ao longo do período de armazenamento, conta ainda com um desumidificador, que mantém a umidade relativa do ambiente por volta de 50%.



Figura 17 - Embalagens protetoras: papel kraft, vidro e polietileno de baixa densidade, vista da esquerda para direita na figura.



Figura 18 - Vista interna do Ervanário, da esquerda para direita, material armazenado em embalagem kraft e polietileno de baixa densidade.



Figura 19 - Vista interna do Ervanário, material armazenado em embalagem vidro.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A seguir, apresentamos nos capítulos 4.1 e 4.2 referentes aos resultados e discussões de calêndula e carqueja, respectivamente.

## 4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DE CALÊNDULA

### 4.1.1 Obtenção da matéria prima: *Calendula officinalis* L. (calêndula)

#### Propagação

A propagação da calêndula foi feita por sementes, adquiridas do Canadá, variedade Erfurter Orangefarbigen, em tubetes de PVC (Figura 20) contendo como substrato vegetal a base de: solo, areia e esterco, na proporção 2:1:1.

As mudas permaneceram por 54 dias na casa de vegetação (04/04 a 28/05/2002), do CPQBA (Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrárias) localizado em Paulínia – SP, sendo feito sucessivos desbastes. Durante este período observou-se na casa de vegetação temperaturas máxima de 33,6 °C e mínima de 15,9 °C.



Figura 20 – Mudas de calêndula propagadas em tubetes.

As mudas tiveram bom desenvolvimento e chegaram à fase de transplante saudáveis e vigorosas.

## Preparo do Campo experimental

O solo foi preparado com aração e incorporamento da adubação verde cultivada anteriormente na área em pousio. Amostras de solo foram coletadas e obteve-se os seguintes resultados:

M.O	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	S.B.	CTC	V	B	Cu	Fe	Mn	Zn
5	6,0	4	2,0	14	3	10	19,0	28,7	66	0,29	8,7	30	89,6	2,1

M.O – Matéria Orgânica ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ), pH – Solução  $\text{CaCl}_2$ , P – Fósforo Resina ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), K – Potássio ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), Ca – Cálcio ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), Mg – Magnésio ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), H+Al – Acidez Potencial ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), S.B. – Soma de Bases ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), CTC – Capacidade Troca Catiônica ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ), V – Saturação de Bases (%), B – Boro ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Cu – Cobre ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Fe ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Mn – Manganês ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Zn – Zinco ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). Análise realizada pelo IAC (Instituto Agronômico de Campinas – SP).

## Cultivo

O cultivo foi desenvolvido no campo experimental do CPQBA, (Figuras 21, 22 e 23), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), localizado em Paulínia – SP, latitude sul  $22^\circ 48 \text{ min}$ ,  $47^\circ 0 \text{ min}$  longitude oeste, 669 altitude, solo tipo latossolo vermelho escuro argiloso.



Figura 21 – Campo experimental do cultivo de calêndula (início do cultivo).



Figura 22 – Campo experimental do cultivo de calêndula (floração).



Figura 23 - Vista parcial de algumas plantas do campo experimental.

### Tratos culturais e Colheita

Foram realizadas capinas manuais das plantas invasoras e acompanhamento das condições climáticas do local, como critérios na determinação da irrigação quando necessária.

A colheita foi iniciada em julho sendo realizada semanalmente até novembro de 2002.

#### 4.1.2 Umidade de equilíbrio

Obteve-se os seguintes resultados na umidade de equilíbrio (Tabela 2):

Tabela 2 - Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio.

Sal	T = 30°C		T = 45°C		T = 60°C	
	aw	Xeq (kg kg-1)	Aw	Xeq (kg kg-1)	Aw	Xeq (kg kg-1)
<b>K(OH)<sub>2</sub></b>	0,0738	0,0435	0,0594	0,0298	0,0549	0,0273
<b>LiCl</b>	0,1128	0,0458	0,1116	0,0327	0,1095	0,0310
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,3244	0,0676	0,3110	0,0473	0,2926	0,0399
<b>Mg(NO)<sub>2</sub></b>	0,5140	0,0860	0,4693	0,0756	-	-
<b>NaBr</b>	0,5603	0,1315	0,5195	0,1062	0,4966	0,0757
<b>KI</b>	0,6789	0,1714	0,6526	0,1447	-	-
<b>NaCl</b>	0,7509	0,3259	-	-	-	-
<b>KCl</b>	-	-	0,8174	0,2111	-	-
<b>Na(NO)<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	0,6735	0,1180

Obs: ausência de valores na tabela significa que o valor experimental não foi ajustado.

As constantes estimadas, o coeficiente de determinação e os módulos dos erros relativos médios nos modelos de isotermas de sorção são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros dos modelos empíricos.

Modelo	Constantes, R2 e erro	TEMPERATURA		
		30 °C	45 °C	60 °C
<b>BET</b>	XM	0,104	70,324	285,428
	C	0,876	0,001	0,001
	N	107,070	2,016	0,875
	R2	0,955	0,979	0,944
	E (%)	34,99	23,28	28,37
<b>BET LINEAR</b>	XM	0,104	0,042	0,039
	C	0,876	30,833	22,577
	R2	0,955	0,971	0,990
	E (%)	34,99	11,95	9,23
<b>GAB</b>	XM	0,038	0,062	0,033
	C	7,11 x 10 <sup>5</sup>	6,914	41,062
	K	1,175	0,889	1,072
	R2	0,993	0,986	0,993
	E (%)	7,95	16,18	6,76
<b>HALSEY</b>	A	0,050	0,044	0,028
	B	1,172	1,127	1,236
	R2	0,972	0,988	0,988
	E (%)	280,68	359,50	419,44
<b>LAGMUIR</b>	XM	1096,117	734,300	146,517
	C	0,000	0,000	0,001
	R2	0,831	0,950	0,943
	E (%)	38,53	26,78	28,77
<b>OSWIN</b>	A	0,098	0,094	0,079
	B	1,021	0,551	0,518
	R2	0,955	0,988	0,981
	E (%)	34,85	14,50	15,82
<b>PELEG</b>	K1	0,135	0,013	0,025
	N1	0,492	-0,285	-0,034
	K2	5,592	0,293	0,216
	N2	11,490	1,946	2,129
	R2	0,993	0,997	0,999
	E (%)	9,40	5,71	3,36
<b>HENDERSON</b>	K	0,123		
	C	9,694		
	N	0,938		
	R2	0,940		
	E (%)	31,18		
<b>CHUNG</b>	B	13,665		
	A	1169,572		
	R2	0,874		
	E (%)	36,42		

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação.

De acordo com a Tabela 3, observou-se que nem todos os modelos apresentaram erros relativos aceitáveis, que de acordo com AGUERRE et al. (1989), são valores médios abaixo de 10%.

Vários modelos tem sido proposto para obter melhor ajuste matemático, no entanto, no caso de plantas medicinais de modo geral, existem poucos trabalhos nesta área e o que se observa, é um diferencial de comportamento em função das características de cada espécie.

No presente trabalho, o modelo que apresentou menor erro foi o de Peleg nas três respectivas temperaturas (9,40, 5,71 e 3,36 %). O mesmo foi verificado por PARK et al. (2002), no estudo dos parâmetros de secagem e isothermas de dessorção em folhas de menta (*Mentha crispata* L.), secas à temperatura de 30 e 40°C, sendo que o modelo de Peleg foi o que apresentou menor erro relativo, 1,82 e 3,82% para 30 e 40°C respectivamente.

FIGUEIRA et al. (2004), em estudo sobre a isoterma de dessorção de Artemísia (*Artemisia annua* L.), verificou que o modelo de Peleg, também se ajustou melhor as dados experimentais, tendo como erro 9,45 e 5,71% nas temperaturas de 30 e 45°C.

No entanto, o modelo matemático BET LINEAR apresentou erro relativo aceitável nas temperaturas de 45 e 60 °C (11,95 e 9,23 %), o mesmo ocorreu no modelo matemático GAB nas temperaturas 30 e 60 °C (7,95 e 6,76 %). O mesmo foi observado por ARÉVALO-PINEDO et al., (2004), no estudo de *Byrsonima sericea*, nas temperaturas de 40 e 60°C, sendo neste caso, o melhor modelo foi o de GAB. O mesmo foi concluído por SILVA et al.(2004), no estudo da isoterma de dessorção de carqueja, onde GAB, foi o melhor modelo de ajuste, nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, com valores de 6,76, 11,95 e 7,95 nas respectivas temperaturas.

Segundo KOUHILA et al. (2001), estudando a determinação experimental das isothermas de sorção em *Menta viridis* L., *Salvia officinalis* L. e *Lippia citriodora* L., nas temperaturas de 25, 40 e 50°C, utilizando o método de soluções salinas saturadas, observaram que a equação de Henderson's foi a que melhor se ajustou aos dados, sendo que KOUHILA et al. (1999), fez a mesma afirmação no estudo de três variedades de menta.

As comparações entre valores experimentais e previstos nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, usando os melhores modelos são demonstrados nas Figuras 24, 25 e 26.

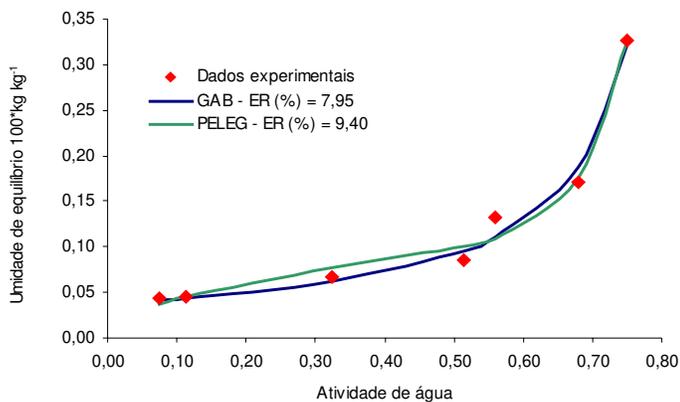


Figura 24 - Modelo de PELEG e GAB ajustado aos valores experimentais (T = 30°C).

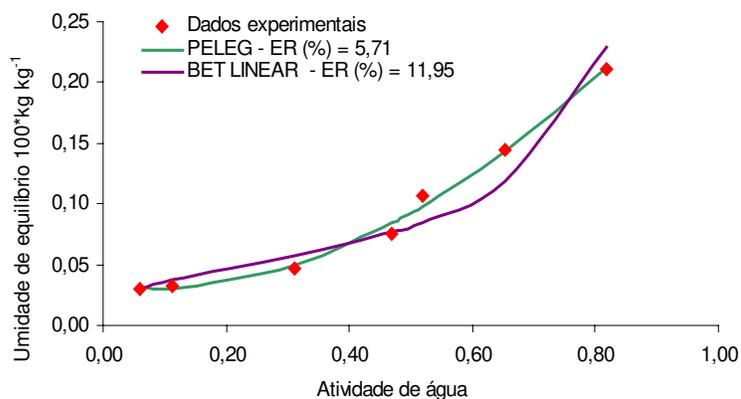


Figura 25 - Modelo de PELEG e BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T = 45°C).

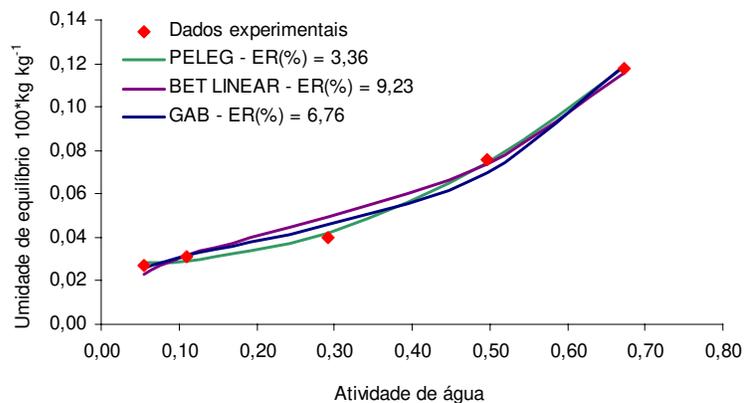


Figura 26 - Modelo de PELEG, GAB e BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T=60°C).

De acordo com a Tabela 2, os valores de umidade de equilíbrio aumentaram com o incremento da atividade de água e diminuíram com o aumento da temperatura, conforme esperado.

#### 4.1.3 Curvas de secagem

Nas tabelas 4 e 5, observam-se os dados experimentais obtidos para as curvas de secagem de calêndula:

Tabela 4 - Condições de secagem experimental da calêndula.

T. secagem [°C]	T. ambiente [°C]	UR ambiente [%]	Umidade absoluta	aw	Xeq [kg <sub>H2O</sub> /kg <sub>ms</sub> ]
30	23,77	82,74	0,0164	0,5740	0,1120
45	32,33	52,44	0,0171	0,2650	0,0418
60	29,00	50,11	0,0133	0,1000	0,0288

Tabela 5 - Constantes, erros e difusividades efetivas no modelo de Fick.

T [°C]	Velocidade do Ar [m/s]	Difusividade [m <sup>2</sup> /s]	R <sup>2</sup>	E [%]
30	1	2,18E-12	0,993	2,66
45	1	1,91E-11	0,947	16,78
60	1	1,09E-10	0,995	10,28

A energia de ativação calculada segundo a equação tipo Arrhenius é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de energia de ativação.

T [°K]	Velocidade do Ar [m/s]	Difusividade [m <sup>2</sup> /s]	Ea [kJ/mol]
303,15	1	2,18E-12	107,01
318,15	1	1,91E-11	
333,15	1	1,09E-10	

A energia de ativação mostrada na Tabela 6 exibe uma magnitude perto dos valores encontrados na literatura propostos para materiais biológicos (BECKER e SALLANS, 1955; FISH, 1958; KITIC e VIOLLAZ, 1984; PARK et al.(2002); BRÒVIA i PIJUAN et al., 1997).

De acordo com a Tabela 5, os valores de difusividade efetiva calculados, na secagem de calêndula, aumentaram com o acréscimo das temperaturas, e variaram de  $2,18 \times 10^{-12}$  a  $1,09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Os valores de difusividade efetiva mostram qual é a velocidade com que a água livre sai do produto em estudo.

No estudo de *Mentha* (*Mentha crispata* L.), Park et al. (2002), verificaram variação de  $4,765 \times 10^{-13}$  a  $2,945 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, nos valores de difusividade efetiva desta espécie, com velocidade do ar de 0,5 a 1m/s.

FIGUEIRA et al. (2004), no estudo da cinética de secagem do gênero *Phyllanthus* (quebra-pedra), verificou valores de  $3,04 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  em *P. amarus* e  $3,07 \times 10^{-7}$  em *P. niruri*, na temperatura de 50°C e 1m/s de velocidade do ar. Valores semelhantes foram encontrados por FIGUEIRA et al.(2004), na secagem de *Maytenus ilicifolia* Mart. Ex. Reiss (espinheira santa), com valores de  $1,12 \times 10^{-8}$ ,  $1,59 \times 10^{-8}$  e  $3,00 \times 10^{-8}$ , nas temperaturas de 30, 40 e 50°C respectivamente.

Os altos valores de difusividade obtidos pela FIGUEIRA et al. (2004) pode ser explicado pela utilização da espessura do leito da amostra, em vez da espessura da amostra, no cálculo da difusividade efetiva.

Nas Figuras 27, 28 e 29 são demonstradas as curvas de secagem nas temperaturas de 30, 45 e 60°C individualmente e a Figura 30 mostra todas as curvas, com velocidade de 1m/s de ar.

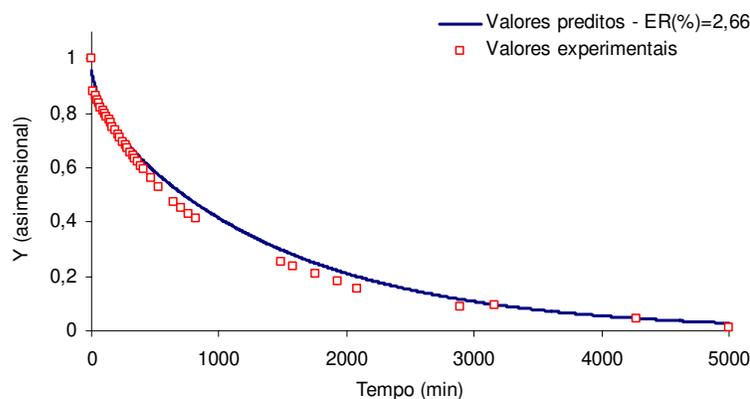


Figura 27 - Curva de secagem de *Calendula officinalis* L. na temperatura de 30°C com velocidade do ar de 1 m/s.

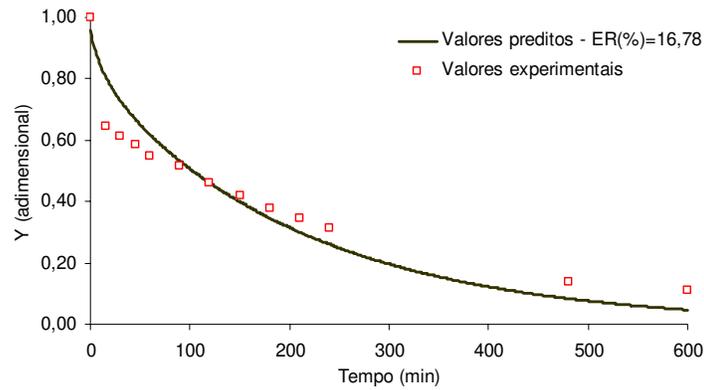


Figura 28 - Curva de secagem de *Calendula officinalis* L. na temperatura de 45°C com velocidade do ar de 1 m/s.

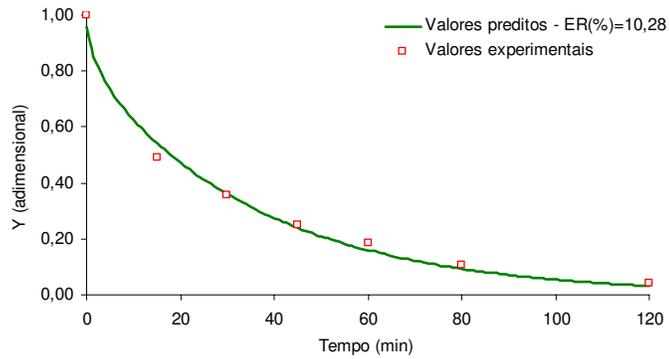


Figura 29 - Curva de secagem de *Calendula officinalis* L. na temperatura de 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.

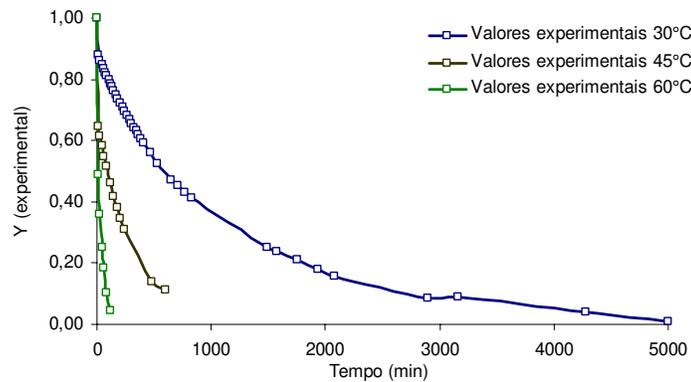


Figura 30 - Curvas de secagem experimentais de *Calendula officinalis* L. nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.

O comportamento da curva de secagem (Figuras 30) mostra diminuição do tempo de secagem com o aumento da temperatura. Observa-se que a maior demanda de tempo foi verificada na temperatura de 30°C, em relação às temperaturas mais elevadas, como era de se esperar, havendo efeito decrescente no tempo de secagem, na medida em que ocorreu aumento na temperatura do ar. Esta situação é explicada por SILVA et al. (1995), pois ocorre o aumento potencial de secagem em decorrência do aumento da temperatura do ar, ocasionando diminuição na umidade relativa do ar de secagem.

MULLER e MUHLBAUER (1990), estudando *Chamomila recutita* (L.) Rauschert, verificaram redução de 52 para 3,5 horas, utilizando temperaturas de 30 e 50°C, respectivamente. O mesmo foi observado por MARTINS (2000), no estudo de *Cymbopogon citratus* (D.C) Stapf, na temperatura de 60°C, houve redução no tempo de secagem, como esperado, no entanto isso não alterou a qualidade do produto, com relação a constituição química

#### 4.1.4 *Extração de óleo volátil*

As médias dos teores de óleo volátil das flores de calêndula submetidas aos testes de secagem, assim como o material fresco, encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Médias dos teores de óleo em relação à matéria seca, obtida nos tratamento de secagem da calêndula, em função da temperatura e tipo de secador.

Temperatura do ar (°C)	Tipo de secagem	Teor de umidade do produto (b.s)	Teor de óleo em relação à matéria seca (%)
30	Sec. de coluna convetivo vertical	0,11 ± 0,003	0,13b
	Estufa	0,18 ± 0,005	0,03c
	Sec. à gás	0,20 ± 0,006	0,04c
45	Sec. de coluna convetivo vertical	0,13 ± 0,004	0,12b
	Estufa	0,18 ± 0,004	0,06c
	Sec. à gás	0,19 ± 0,004	0,06c
60	Sec. de coluna convetivo vertical	0,14 ± 0,009	0,10b
	Estufa	0,20 ± 0,02	0,07c
	Sec. à gás	0,19 ± 0,004	0,05c
	Fresco	5,64 ± 0,371	0,27a

Os teores de óleo em relação à matéria seca foram calculados em cada amostra submetida à extração, utilizando o teor de umidade final (b.s) obtido após a secagem da amostra, gerando assim o valor de massa seca da matéria. Dessa forma, a massa de óleo obtida na extração foi relacionada à matéria seca da amostra.

Como existe variação do teor de umidade na planta durante o dia, a determinação do conteúdo de óleo, tendo como base a matéria total torna-se pouco confiável, uma vez que, esta variação pode ser em virtude da perda de óleo ou diminuição da turgescência. A fim de se comparar os resultados com maior precisão na análise estatística, optou-se pelos valores de óleo obtidos em relação à matéria seca.

A Tabela 8, mostra a percentagem de perda nos teores de óleo essencial do produto seco em relação ao produto fresco, nas diferentes condições de secagem.

Tabela 8 - Valores percentuais de perda de óleo do produto seco em relação ao produto fresco.

Secador	Temp. (°C)	Tempo Total de secagem (horas)	Perda (%)
SCV	30	83	51,85
SCV	45	28	55,55
SCV	60	4	62,96
EST	30	168	88,89
EST	45	96	77,79
EST	60	6	74,07
SG	30	216	85,18
SG	45	168	77,78
SG	60	24	81,48

As perdas em relação ao rendimento de óleo foram muito altas em relação ao produto fresco, sendo que, no secador convectivo vertical nas três temperaturas de secagem, as perdas foram menores, e ainda nas temperaturas de 30 e 45°C, as perdas foram de 51,85 e 55,55%. Os baixos rendimentos observados em outros dois secadores (estufa e secador a gás) podem ser explicados pela não homogeneidade da secagem, pela compactação maior de amostras nestes secadores, necessitando inclusive de maior tempo de secagem. Portanto, recomenda-se a maior exposição do produto ao fluxo de ar de secagem com temperaturas menores (30 e 45°C) de ar de secagem para obter melhores rendimentos nos teores de óleo. O menor rendimento obtido na alta temperatura no secador convectivo é explicado pela volatilização do óleo durante a

secagem. A não observância deste efeito nos outros secadores sugere o efeito da compactação do material causando uma secagem desuniforme.

Comercialmente estas perdas são muito altas, o que torna inviável a extração de óleo em escala comercial, portanto, a extração do óleo essencial de calêndula, deve ser feita da planta fresca, pois a secagem proporcionou grandes perdas de óleo ao produto final.

O teor de óleo diferiu estatisticamente entre os secadores. De acordo com análise de variância (Tabela 9), a hipótese de igualdade entre os secadores foi descartada, pois o valor de F calculado, a partir dos valores experimentais, diferiram no teste F, dos valores tabelados dentro da distribuição normal, ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), o que mostra rejeição da hipótese inicial e indica que existe diferenças entre os processos de secagem com relação ao teor de óleo essencial.

O mesmo não ocorreu nas temperaturas testadas, pois não houve diferença estatística entre os teores de óleo nas diferentes temperaturas. O que indica que a hipótese de igualdade é aceita ( $p > 0,05$ ), pois a variação nos teores entre as temperaturas, não diferiram ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F (Tabela 9).

Tabela 9 - Análise de variância dos teores de óleo de calêndula.

<b>FV</b>	<b>G.L.</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Secador	2	0,0247094	0,0123547	26,58	0,000
Temperatura	2	0,0016709	0,0008354	1,80	0,183
Erro	31	0,0144069	0,0004647		
Total	35	0,0407872			

$s=0,0215$   $R^2=64,68\%$

Constatado a diferença entre os secadores, o melhor secador é o que possui a média dos teores de óleo maior, pois o número de repetições é o mesmo em todos os tratamentos, portanto, o melhor secador foi o secador convectivo vertical. Este secador teve os melhores resultados médios do teor de óleo da calêndula (Tabela10).

Tabela 10 – Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos diferentes secadores.

<b>Secadores</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
SCV	0,10575	0,03287
EST	0,05133	0,01763
SG	0,04908	0,00838

Comparando o secador a gás com a estufa, por meio da análise de variância (anexo), conclui-se que os dois secadores não apresentam diferença significativa entre eles ( $p > 0,05$ ), e que a diferença entre os tipos de secagem, está relacionada ao secador convectivo vertical.

Analisando cada secador separadamente, nota-se que o secador convectivo vertical difere dos demais, pois preservou o maior teor de óleo em relação ao secador a gás e a estufa.

Mesmo não havendo diferença significativa no fator temperatura, o mesmo foi avaliado em cada secador.

No secador convectivo vertical, mesmo com médias equidistantes (anexo), não existe diferença significativa entre as temperaturas ( $p > 0,05$ ), embora a média do teor de óleo na temperatura de 30°C tenha sido maior (Tabela 11). Portanto, apesar de estatisticamente não existir diferenças significativas, recomenda-se a utilização de temperaturas menores pelos valores da média obtidos.

Tabela 11 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador convectivo vertical em diferentes temperaturas.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
30	0,12250	0,00957
45	0,11750	0,01258
60	0,07725	0,00550

Avaliando as diferentes temperaturas na estufa com circulação forçada de ar, nota-se que as médias dos teores de óleo nas temperaturas de 45 e 60°C (Tabela 12), são valores próximos, e que na temperatura de 30°C, a perda foi maior no teor de óleo, provavelmente pelo tempo muito longo (Tabela 8) de exposição do produto ao processo de secagem.

Tabela 12 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula na estufa com circulação forçada de ar.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
30	0,028250	0,002062
45	0,058750	0,001500
60	0,067000	0,004761

Os teores de óleo nas diferentes temperaturas na estufa, diferiram estatisticamente ( $p < 0,05\%$ ), o que mostra que neste processo, a hipótese de igualdade não é verificada (anexo).

O teor de óleo na temperatura de 30°C na estufa (Tabela 12) é menor em relação às demais temperaturas, o que o diferencia dos outros. Analisando as temperaturas de 45 e 60°C, mesmo sendo teores próximos, eles são diferentes estatisticamente ( $p < 0,05$ ) (anexo). Portanto, na estufa, o maior teor de óleo está relacionado à temperatura de 60°C. Possivelmente, devido ao menor tempo de exposição do produto ao fluxo de ar. Neste caso, a secagem mais rápida proporcionou menores perdas no teor de óleo.

Temperaturas na faixa de 60°C, geralmente tornam a secagem rápida das folhas, o que permite que a coloração fique próxima ao produto fresco, além do que a secagem mais rápida, danifica menos o produto e tem menores custos de produção.

MARTINAZZO et al. (2003), avaliando o rendimento do óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.), após terem sido submetidas a secagem ao sol e em estufa nas temperaturas de 50 e 60°C, verificaram diferença significativa entre os processos de secagem, no entanto entre as temperaturas de 50 e 60°C não houveram diferenças com relação ao rendimento de óleo.

No estudo da influência da secagem no rendimento extrativo do óleo de folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel), RADUNZ et al. (2004), concluíram que o tratamento com ar de secagem na temperatura de 55°C, possibilitou maior rendimento de óleo, e não diferiu estatisticamente da planta fresca.

BLANCO et al., (2000), trabalhando com menta, observaram efeito significativo da temperatura de secagem, sendo que não houve diferença significativa entre as secagens nas temperaturas de 60 e 80°C em estufa, mas o teor de óleo foi maior nas temperaturas mais amenas, por volta de 40°C. Os mesmos autores, verificaram que em alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), o comportamento foi semelhante ao da menta, ocorrendo perdas de 24 a 49% no teor de óleo nas secagens a 60 e 80°C, no entanto, não houve diferença significativa entre as duas temperaturas mais altas.

No secador a gás, as temperaturas também influenciaram na perda dos teores de óleo. Avaliando as diferentes temperaturas neste secador, concluiu-se que as médias dos teores são diferentes entre si (Tabela 13).

Tabela 13 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Média	Desvio Padrão
30	0,039250	0,000957
45	0,058750	0,001500
60	0,049250	0,000957

Na análise variância (anexo), mostra-se valores de  $p < 0,05$ , ou seja, diferença significativa entre as diferentes temperaturas de secagem. Comparando as médias duas a duas, a diferença entre as duas maiores médias (45 e 60°C) é evidente. Portanto, o maior rendimento é na temperatura de 45°C (Tabela 13). A temperatura de 30°C, correspondente a maior tempo de secagem, continua com a maior perda.

Comparando cada secador na sua melhor temperatura de secagem, constata-se mais uma vez, que o secador convectivo vertical, continua sendo a melhor opção (Tabela 14 e anexo).

Tabela 14 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos três secadores nas suas melhores temperaturas.

Secadores	Média	Desvio Padrão
SCV 30°C	0,12250	0,00957
EST 60°C	0,06700	0,00476
SG 45°C	0,05875	0,00150

Vários trabalhos relacionados à temperatura de secagem em plantas medicinais recomendam temperaturas de secagem amenas, ou seja, até no máximo 45°C. Neste trabalho, para esta planta, calêndula, observou-se que existe uma faixa na qual este material pode ser seco, que vai de 30 a 60°C.

PAKKONEN et al. (1989), avaliaram os efeitos de diversos métodos de secagem e armazenamento sobre a qualidade de aneto (*Anethum graveolens L.*), e verificaram que os métodos de secagem com ar quente, variando de 35 a 75°C, foram os que mais preservaram a integridade física e química da droga vegetal.

MULLER et al. (SD), avaliando o rendimento de óleo de menta (*Mentha crispa L.*), salvia (*Salvia officinalis L.*) em secador convencional e secador solar, observaram que a qualidade da droga com relação à cor do produto e rendimento de óleo foram semelhantes nos dois processos.

BORSATO et al. (2003), demonstraram que no estudo de secagem de camomila sob diferentes temperaturas do ar de secagem, as temperaturas de 35 e 50°C foram as que mais mantiveram os teores de óleo, sendo que, dentre as temperaturas avaliadas a temperatura ideal nesta espécie esta na faixa de 65 a 80°C.

Existem ainda muita controvérsia a respeito da temperatura de secagem. O que é notório é a necessidade de caracterizar a melhor temperatura sempre associada às condições de secagem, tipo de processo e principalmente, a especificidade de cada espécie. Na maioria dos trabalhos, recomendam-se temperaturas amenas, no máximo 40°C, no entanto, em algumas espécies, como a calêndula e a camomila esta faixa de temperatura é mais ampla, sendo sugeridas temperaturas consideradas altas para plantas medicinais, como por exemplo a 60°C.

#### 4.1.5 *Composição Química*

A influência da umidade relativa do ar de secagem na volatilização do óleo, intensifica o processo de volatilização dos monoterpenos, tal afirmação confirma-se em vários estudos, entre eles a secagem de capim limão (*Cymbopogon citratus*) quando seco à temperaturas mais elevadas (MARTINS et al., 2000). Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, existe perda das substâncias mais voláteis, com peso molecular menor. Com o aumento da temperatura há predominância dos componentes de maior peso molecular, caso dos diterpenos e sesquiterpenos.

Na Tabela 15, constam os resultados da composição química da calêndula nos diferentes secadores e temperaturas.

Tabela 15 - Composição química de *Calêndula officinalis* submetida a três temperaturas de secagem em três tipos de secadores.

		Secador Convectivo Vertical		Estufa		Secador a gás	
30°C							
TR (Tempo de retenção)	Composto	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)
5,251	Sabinene	971	6,23				
6,765	Limonene	1026	11,75				
25,376	Cubebol<EPI>	1491	5,71				
15,393	Geraniol	-	-	-	-	1255	5,07
25,391	Viridiflorene	-	-	1492	7,44	1492	6,45
26,190	Gama-cadinene	-	-	1512	9,52	1512	6,66
26,606	Delta-cadinene	-	-	1522	14,15	1522	9,17
31,742	Candinol < alpha>	-	-	1653	6,40	-	-
45°C							
25,379	Cubebol<EPI>	1497	10,82	-	-	-	-
26,171	Alpha-cubebene	1521	7,60	-	-	-	-
26,588	NI	1528	10,39	-	-	-	-
15,378	Geraniol	-	-	1254	7,37	-	-
25,386	Cubebol <EPI>	-	-	1491	7,30	-	-
25,194	Cubebol	-	-	1511	8,06	-	-
26,617	Cadinene <Delta>	-	-	1522	11,75	-	-
25,372	Viridiflorene	-	-	-	-	1491	9,96
26,171	Cubebol	-	-	-	-	1511	9,70
26,583	Alpha- cubebene	-	-	-	-	1521	12,83
60°C							
25,380	Cubebol <EPI>	-	-	-	-	1491	12,99
26,169	Cubebol	-	-	-	-	1511	8,61
26,589	Alpha- cubebene	-	-	-	-	1521	12,06
25,367	Selinene <Beta>	-	-	1491	10,69	-	-
26,172	Cubebol	-	-	1511	10,77	-	-
26,589	Alpha- cubebene	-	-	1521	14,72	-	-
25,342	Gurjunene <Gama>	1490	8,28	-	-	-	-
26,137	Cubebol	1510	6,36	-	-	-	-
26,546	Delta cadinene	1520	8,62	-	-	-	-
38,663	NI	1844	7,67	-	-	-	-
52,990	NI	-	-	-	-	-	-

De acordo com a tabela acima, observa-se que os monoterpenos foram melhor preservados a temperatura de 30°C, no secador convectivo vertical, e que os diterpenos e sesquiterpenos foram preservados tanto a 45°C, quanto a 60°C. No entanto, cada composto acima deve ser estudado quanto a sua potencialidade, ou seja, sob o ponto de vista de substância ativa, uma vez que, o interesse industrial se faz tanto no teor de óleo, quanto na substância ativa, ou mesmo no conjunto de substâncias com potencial farmacológico.

Se o objetivo for manter as substâncias mais voláteis devido ao aroma mais intenso das flores, por exemplo, a secagem deve ser realizada a temperaturas menores, no caso, 30°C. Se o objetivo for manter as substâncias menos voláteis, de maior peso molecular, entretanto menos aromáticas, a temperatura pode variar entre 45 e 60°C. O que dita tal escolha, na verdade é a necessidade destas substâncias na produção de fitoterápicos. Sob o ponto de vista de manter o

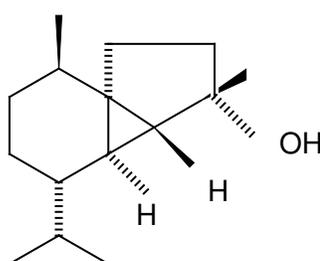
teor do óleo volátil sem grandes perdas na composição química, a temperatura de 30°C, no secador convectivo vertical foi a melhor opção (Tabela 16).

Tabela 16 - Composição química de calêndula seca em secador converctivo vertical em diferentes temperaturas.

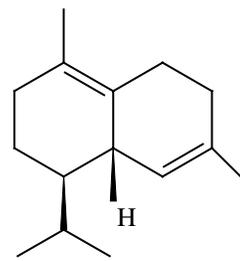
Temperatura	Componente majoritário	Indice de retenção	Area (%)
30	limonene [a]	1031	11,75
45	cubebol [b]	1514	10,82
60	cadinene <delta-> [c]	1524	8,62



*a - Limonene*



*b - Cubebol*



*c - Cadinene <delta->*

Portanto, apesar do valor do teor de óleo na extração não apresentar diferenças entre as temperaturas (duas mais baixas) do ar de secagem, a retenção dos componentes mais voláteis, ocorre na temperatura mais baixa.

HUOPALAHTI et al. (1985) mostraram que do total de compostos voláteis de aneto, 6,7 - 11,2 vezes são reduzidos quando o tratamento foi realizado com ar quente. NYKANEN e NYKANEN (1987) mostraram que a redução total de óleo essencial do manjeriço foi de 37 - 45% e da manjerona foi de 23 - 33%, quando os produtos foram secos com ar quente.

BRAGA et al. (2004), estudando o efeito do processo de secagem na produção de óleo e no conteúdo de safrol nas folhas de *Piper hispidinercium*, verificaram que nas temperaturas mais altas (50 e 60°C), apesar do tempo de secagem ter sido menor, houve maiores perdas no teor de óleo e o conteúdo de safrol diminuiu em 20% em relação a secagem a 35°C.

De acordo com DEANS e SVOBODA (1992), várias ervas aromáticas, alteram sua composição química em função das temperaturas de secagem, e plantas como alecrim, manjerona, manjeriço, que são muito aromáticas, apresentam quase que ausência de monoterpenos quando secas a temperaturas superiores à 40°C.

PIZZALATTO et al. (2003), verificaram em *Piper aduncum*, que a melhor temperatura de secagem foi a 50°C, pois acima deste valor, ocorreram perdas na constituição química do produto. O mesmo foi observado por FACANALI et al. (2003), em *Ocimum selloi* Beth, manjeriço, seco nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, onde as maiores temperaturas causaram diminuição na proporção relativa de monoterpenos e sesquiterpenos nesta espécie.

KOLLER E RAGHAVAN (1995), concluíram que no tomilho, os métodos de secagem em estufa, secagem com congelamento e microondas, não afetaram a composição química do óleo, entretanto, muitos componentes no óleo foram perdidos e o perfil cromatográfico, mostrou-se desbalanceado em relação ao composto de maior expressão neste produto que é o timol.

#### **4.1.6 Análise Visual**

A análise visual apesar de ser subjetiva é de grande importância em relação à integridade física da droga vegetal, o que leva a qualidade visual do produto a ser comercializado.

De acordo com KAYS (1991), o principal parâmetro que dá a idéia de qualidade a um produto, é a sua coloração, pois os consumidores já desenvolveram a relação entre a cor e a qualidade máxima do produto.

As flores de calêndula comercializadas de forma seca devem manter às características físicas e químicas próximas as das flores frescas. Logo, na obtenção de matéria prima de excelente qualidade, a análise visual se faz necessária com o objetivo de alcançar melhores preços de mercado.

Observando as Figuras 31 e 32, nota-se que as flores secas em estufa, mantiveram a integridade física quando secas nas temperaturas de 30 e 60°C e mais deterioradas na temperatura de 45°C. Com relação à coloração das flores, as amostras apresentam-se em tom de laranja claro comparativamente com aos demais tipos de secagem.



Planta fresca (in natura).

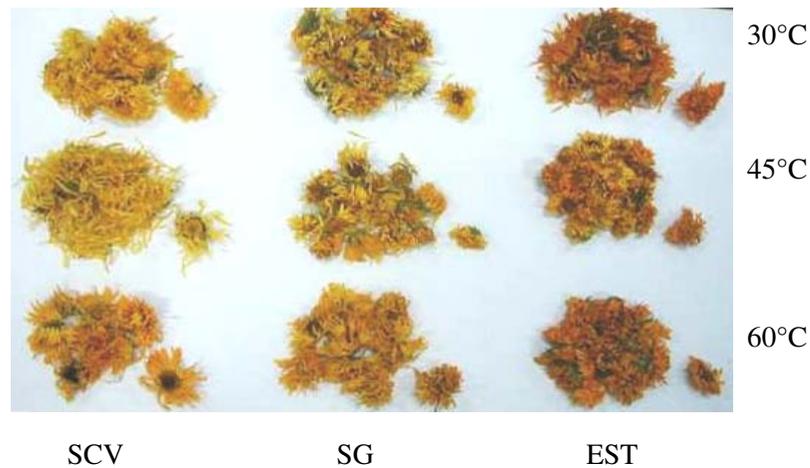


Figura 34 - Amostras da droga vegetal após a secagem. Observe da direita para esquerda no sentido vertical, temos as comparações entre os secadores, Estufa, Secador a gás, Secador Convectivo Vertical, de cima para baixo no sentido horizontal temos as comparações entre as temperaturas de secagem, 30, 45 e 60°C.



Figura 35 - Amostras da droga vegetal seca em Estufa, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.

Na Figura 33, as flores foram secas em secador a gás, nota-se que a integridade física do produto foi preservada, mantendo a flor próxima às características da flor fresca, houve conservação da coloração laranja o que por sua vez se aproximou também da coloração natural da flor.



Figura 36 - Amostras da droga vegetal seca em secador a gás, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.

Na Figura 34, as flores foram secas em secador convectivo vertical e observa-se que a integridade física do produto foi preservada, porém as flores se apresentam mais fechadas em relação aos demais processos de secagem. Com relação à coloração, o produto está aparentemente com o tom de laranja mais escuro, o que o aproxima da coloração do produto fresco, in natura.



Figura 37 - Amostras da droga vegetal seca em secador convectivo vertical, da esquerda para direita, temos as comparações de temperaturas, 30, 45 e 60°C.

De acordo com a ISO 9000 (International Standard Organization), qualidade é definida como o conjunto de fatores, que permitem que a matéria prima seja utilizada em suas diversas formas ((ISO) 9000 (1987), KADER 1993).

Desta forma, a qualidade das plantas medicinais a serem utilizadas como matéria – prima na fabricação de outros produtos, também é um conjunto de fatores, dentre eles a cor do produto, odor, textura, e outros podem fazer o diferencial da droga a ser comercializada.

YAHYA et al., (2004), avaliando diferentes temperaturas de secagem em *Centella asiática* L. e verificaram que a coloração das folhas desta espécie são intensificadas com o aumento da temperatura.

Os resultados com a caledula mostram que, a temperatura alta (60°C), preservou melhor a coloração original. Do ponto de vista da aparência do produto, o secador convectivo foi o melhor processo de secagem, possivelmente pela uniformidade na secagem das amostras, pela maior exposição da área (menor quantidade) de matéria a ser seca.

Portanto, para o presente material, dependendo da região de cultivo de calêndula, pode-se sugerir a secagem natural, utilizando a energia solar, ou mesmo a secagem escalonada, iniciando com temperaturas mais elevadas, visando preservar a integridade física do produto, principalmente em relação à cor, mantendo-a o mais próximo possível do produto fresco, e na seqüência ir diminuindo, visto que, a secagem a temperaturas amenas preserva a constituição química do produto, com relação aos monoterpenos, classe química, que tem facilidade de volatilização com temperaturas elevadas ao longo do processo de secagem.

#### **4.1.7 Análise Microbiológica**

O produto (droga vegetal) antes de ser embalado nos diferentes tipos de embalagens (vidro, kraft, polietileno de baixa densidade), foi analisado com relação à qualidade microbiológica.

Os resultados mostraram elevado nível de contaminação (anexo) do produto, sendo este desclassificado ao consumo fresco. Tal resultado já era esperado, pois devido à produção orgânica do produto, este não está isento de contaminação, principalmente microbiológica. O que mostra que a calêndula veio contaminada do campo de produção.

Por ser flor, está sujeita a constante polinização por insetos e ovoposição, pois é atrativa a algumas espécies de lagartas, que se alimentam de suas folhas e se desenvolvem no miolo da flor , como ilustrado na Figura 35.



Figura 38 - *Calendula officinalis* L. com focos de contaminação de lagartas (eclosão de ovos durante o processo de secagem).

Ao longo do processo de secagem observou-se a eclosão destes ovos, que tornaram-se lagartas e consumiram algumas flores, deteriorando o produto, lesando o tecido vegetal, facilitando a entrada de outros microorganismos. Mesmo ciente da contaminação o produto foi embalado. Comercialmente, o produto seria descartado ou encaminhado à irradiação a fim de se eliminar a contaminação, caso o produto fosse comercializado sob forma rasurada, pulverizada e utilizada no preparo de chás, por exemplo. A indústria de óleo volátil é pouco afetada por este tipo de contaminação, a menos que haja perda no rendimento de óleo, devido à danificação das estruturas secretoras por algum tipo de contaminante.

Além da possível contaminação por insetos e pelo próprio ambiente de campo, a água de irrigação também pode ser o fator de contaminação, portanto foi feita sua análise (em anexo), e os resultados mostraram que os agentes contaminantes estavam de acordo com a legislação.

#### **4.1.8 Armazenamento**

Ao longo do armazenamento o produto foi monitorado, e houve infestação de carunchos, provavelmente atraídos pelo aroma. A embalagem de vidro e o kraft protegeram melhor a droga vegetal, enquanto o polietileno permitiu a degradação do produto, por ser o tipo de embalagem de fácil perfuração por insetos.

Os seguintes resultados (Tabela 17), foram obtidos no armazenamento de calêndula ao longo de um ano, nas embalagens: vidro, polietileno de baixa densidade e kraft (folha dupla de papel revestido internamente com polipropileno).

Tabela 17 - Teor de óleo volátil ao longo dos meses de armazenamento em três diferentes embalagens e dois processos de secagem.

<b>Teor de óleo(%) ao longo dos meses de armazenamento</b>										
<b>Secagem</b>	<b>Embalagem</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Secador a gás	Vidro	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
	Kraft	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
	Polietileno	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01
Estufa	Vidro	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Kraft	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Polietileno	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Avaliando os processos de secagem, secador a gás e estufa, considerando todas as embalagens ao longo do tempo, observou-se que apesar de existir uma pequena diferença, nos teores de óleo, mesmo não havendo significância estatística como já discutido na extração de óleo, neste caso também não houve diferença significativa com relação aos tipos de secagem (Tabela 18).

Tabela 18 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás e em estufa, em diferentes embalagens.

<b>Secadores</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
EST	0,026417	0,007237
SG	0,032024	0,010765

Na análise de variância (anexo), nota-se que o valor de  $p < 0,05$ , ou seja, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F, a hipótese de que os teores de óleo são diferentes não é válida, mas se o intervalo de confiança for de 1%, detecta-se diferença entre as médias, sendo que, o secador a gás foi o que preservou melhor o teor de óleo ao longo do tempo, independente da embalagem.

Analisando separadamente cada tipo de secador, em relação às embalagens de armazenamento, nota-se que em estufa, por meio da análise gráfica (Figura 36), observou-se que de acordo com o gráfico, a embalagem de polietileno tem um decréscimo acentuado a partir do sexto mês de armazenagem, sendo que as embalagens de kraft e vidro mantiveram o comportamento linear ao longo dos meses, dentro do período de um ano.

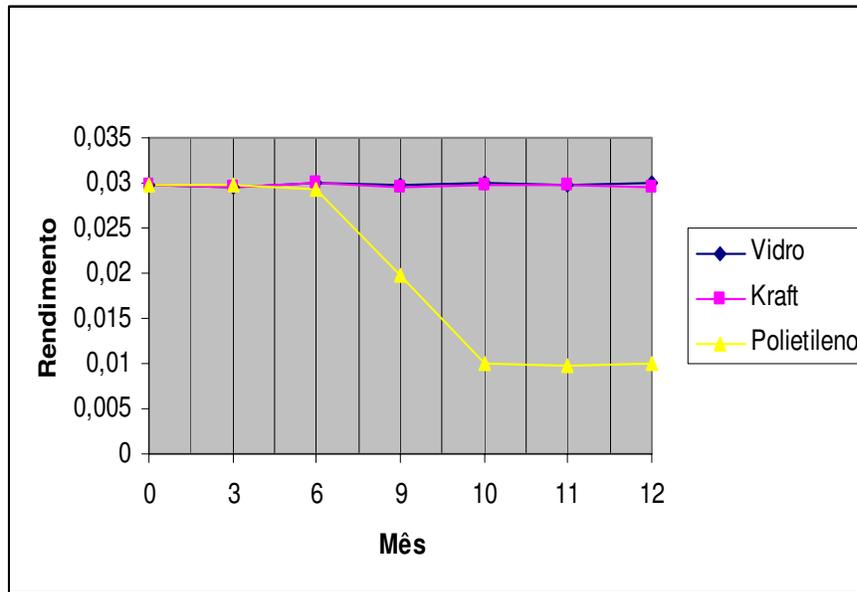


Figura 39 - Teor de óleo de calêndula, seca em estufa, em diferentes embalagens ao longo do tempo.

Este comportamento pode ser explicado pela violação da embalagem polietileno que mostraram a infestação por carunchos a partir do sexto mês.

Na Tabela 19 são descritos os valores de teores médios em diferentes embalagens utilizadas.

Tabela 19 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula, seca na estufa em diferentes embalagens.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,029821	0,000476
Kraft	0,029679	0,000612
Polietileno	0,019750	0,009284

Existem diferenças no comportamento do teor de óleo em cada embalagem. Com base na análise de variância (anexo) ( $p < 0,05$ ) pode-se confirmar que, a hipótese de que o comportamento é igual, deve ser descartada. Considerando que existe proximidade muito grande entre a embalagem de vidro e o kraft, através dos valores médios dos teores de óleo, verifica-se que não existe realmente diferença estatística ( $p > 0,05$ ) entre estas duas embalagens. Portanto, as embalagens de vidro e kraft foram as embalagens que mantiveram os

teores de óleo ao longo de um ano de armazenamento (Tabela 20), quando estas amostras foram secas em estufa. Pode-se observar que realmente estas embalagens foram responsáveis pela melhor conservação da droga vegetal durante o seu armazenamento.

A embalagem de vidro, assim como, as outras embalagens tem suas vantagens e desvantagens. A vantagem maior do vidro é não permitir a troca gasosa, ou seja, preserva melhor, as características intrínsecas do produto. O vidro por ser transparente, deixa o produto muito exposto à luminosidade e existe perdas na coloração, além do que o vidro é uma embalagem cara, ocupa muito espaço, e é frágil e de difícil descarte após o uso. A embalagem em kraft, é constituída de folha dupla de papel, sendo revestida internamente de polipropileno. De acordo com MIDIO e MARTINS (2000), o polipropileno possui características semelhantes ao polietileno de baixa densidade, no entanto, sua vantagem é a resistência a temperaturas mais elevadas e a resistência a permeabilidade de óleos. Sua permeabilidade a gases e vapor de água é intermediária a dos outros tipos de polietileno.

As vantagens deste tipo de embalagem são justamente o ganho que se tem na preservação da integridade física e química do produto, além do que, é de baixo custo e de fácil manuseio no ervanário.

Na Figura 37 está mostrado o comportamento do teor de óleo de calêndula seca em secador a gás, armazenada ao longo do tempo, nas diferentes embalagens.

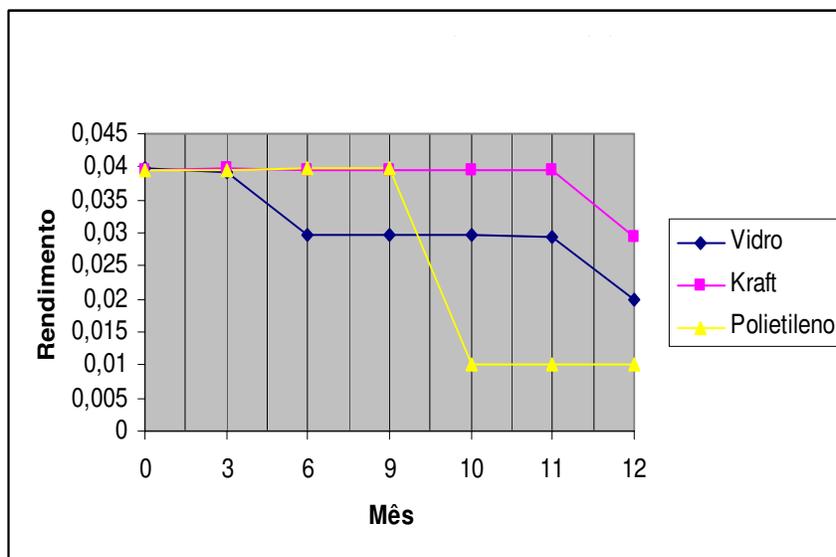


Figura 40 - Teor de óleo de calêndula seca em secador a gás, e armazenadas em diferentes embalagens ao longo do tempo.

De acordo com o gráfico (Figura 37), nota-se que os padrões de comportamento são diferentes entre as embalagens ao longo dos meses. Até o nono mês, o polietileno manteve o teor de óleo, tendo decréscimo acentuado do nono ao décimo mês, voltando a linearidade nos demais meses, no entanto foi a embalagem com os menores teores de óleo.

O kraft, neste caso, pode ser considerado a melhor embalagem, pois se manteve constante até o décimo primeiro mês, e mesmo após esse período continuou exibindo o melhor comportamento, tendo os maiores teores de óleo.

O vidro teve comportamento similar ao kraft, no entanto, do terceiro mês de armazenamento ao sexto mês, teve decréscimo nos teores de óleo, que o afastou comparativamente da embalagem kraft.

As inferências gráficas foram confirmadas nas análises de variância (anexo), que mostrou haver diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre as embalagens (Tabela 20). Rejeitada a hipótese de igualdade entre as embalagens ao longo do tempo, cada embalagem foi avaliada com relação às demais.

Tabela 20 - Valores médios dos teores de óleo de calêndula seca em secador a gás em diferentes embalagens.

<b>Embalagem</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
Vidro	0,031036	0,006455
Kraft	0,038107	0,003624
Polietileno	0,026929	0,014934

De acordo com as análises de variâncias (anexo), a conclusão a que se chega nesse caso, é que apenas a embalagem de papel, o kraft, apresentou diferença das demais, sendo ela a melhor embalagem entre as três testadas. Os rendimentos do vidro e polietileno não apresentaram diferenças entre si. No entanto, o comportamento da perda de teor de óleo de calêndula no polietileno foi substancialmente maior devido a facilidade de ser violado pelos insetos. E ainda, apesar de decréscimo no teor médio de óleo na embalagem de vidro, a Figura 40 mostra uma boa preservação do óleo nesta embalagem, com exceção do último mês.

O plástico, polietileno de baixa densidade, é um dos materiais mais utilizados em embalagens, pois possui resistência, transparência e tem uma permeabilidade relativamente baixa ao vapor de água. É quimicamente inerte e praticamente não possui odor e nem transmite sabor significativo aos alimentos (CABRAL et al., 1978; MIDIO e MARTINS, 2000). É o filme plástico mais utilizado no Brasil e caracteriza-se pela sua resistência, baixo custo, disponibilidade, entre outros, além de ser barreira ao vapor de água e não ser barreira ao oxigênio (GAVA, 1984).

Entre os termoplásticos mais usados em embalagens de alimentos, encontram-se os seguintes plásticos: polietileno de baixa e alta densidade, polipropileno, poliestireno e o policloreto de vinila, pvc (MANO, 1985; PAINE e PAINE, 1983).

No entanto, no caso de plantas medicinais aromáticas, acondicionadas por longos períodos, pode ocorrer perda gradual do aroma, sendo permeável a muitos óleos essenciais, além do que, sua transparência pode acelerar o processo de degradação das substâncias ativas, gerando produto de baixa qualidade. Esta embalagem quando utilizada deve ser acondicionada ao abrigo da luz e que o produto tenha dispensação rápida e não fique armazenado por muito tempo.

SILVA et al., (1999), avaliando a qualidade de três plantas medicinais, orégano, mil folhas e salsa, secas em câmara com desumidificador e armazenadas por seis e um ano em

embalagens de vidro, saco de papel e polietileno de baixa densidade, concluíram que a qualidade microbiológica das plantas foi melhor preservada em embalagem de vidro.

PAKKONEN et al. (1989), avaliando o armazenamento de algumas plantas aromáticas secas ao ar livre e armazenadas em vidro e sacos de papel, concluíram que não houve diferença significativa na avaliação sensorial do produto, sabor e aroma, ao longo de um ano de armazenamento.

Para o presente estudo, as embalagens de vidro e kraft mantiveram o teor de óleo por maior período de tempo. Apesar do teor ser baixo nos dois tipos de secagem, mesmo assim houve preservação desta pequena quantidade, fato este, atribuído às embalagens.

#### 4.1.9 Análise química

Quimicamente, independente do tipo de embalagem, verificou-se grande variação nas porcentagens de área dos compostos ao longo do ano. Tendo por base os compostos majoritários, identificados neste trabalho, delta cadinene, monitorando o mesmo ao longo do ano, nota-se que existe decréscimo na sua área (Figura 38), sendo que outros compostos em menores quantidades são detectados e outros não são mais identificados.

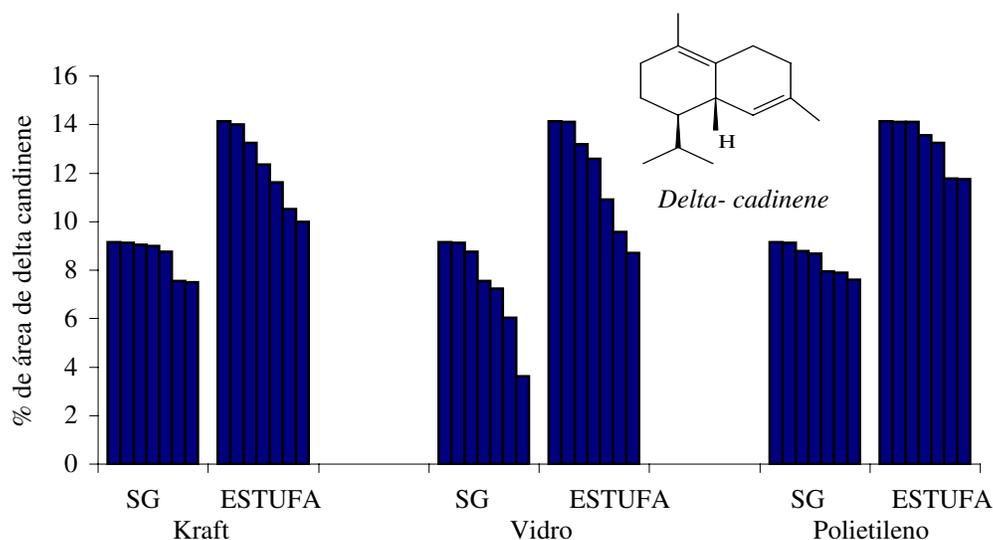


Figura 41 – Valores comparativos dos teores de delta-cadinene entre os processos de secagem e embalagens.

No estudo dos perfis cromatográficos, a única substância que se manteve ao longo do tempo, com maior percentagem de área, foi o delta cadinene, logo o monitoramento ao longo do tempo foi realizado nesta substância.

O comportamento das embalagens nos dois secadores com relação a esta substância, foi distinto. E optou-se por estudar o comportamento nos dois secadores em cada embalagem.

Na embalagem de vidro (Figura 39), observa-se que o comportamento da substância é decrescente nos dois tipos de secagem, sendo que a estufa apresenta maior valores de área para o delta cadinene.

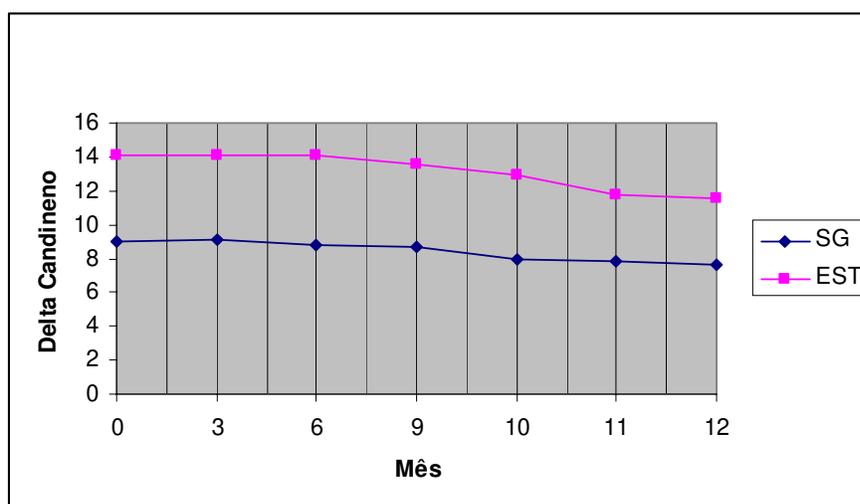


Figura 42 – Comportamento do delta cadinene em embalagem de vidro ao longo de um ano nos dois processos de secagem.

Na embalagem kraft (Figura 40), o comportamento da substância avaliada, também foi decrescente ao longo dos meses, sendo que, apesar das concentrações de área terem sido menores no secador a gás, o delta cadinene teve comportamento mais linear nesta embalagem neste tipo de secagem.

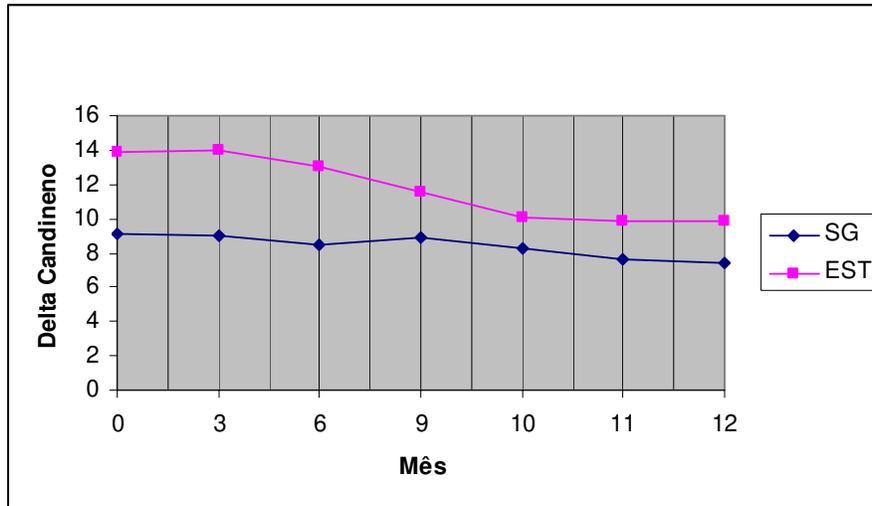


Figura 43 - Comportamento do delta cadinene em embalagem Kraft ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.

A embalagem de polietileno (Figura 41), foi a que menos preservou o delta cadinene, o comportamento é decrescente e as perdas são maiores em comparação as embalagens de vidro e kraft.

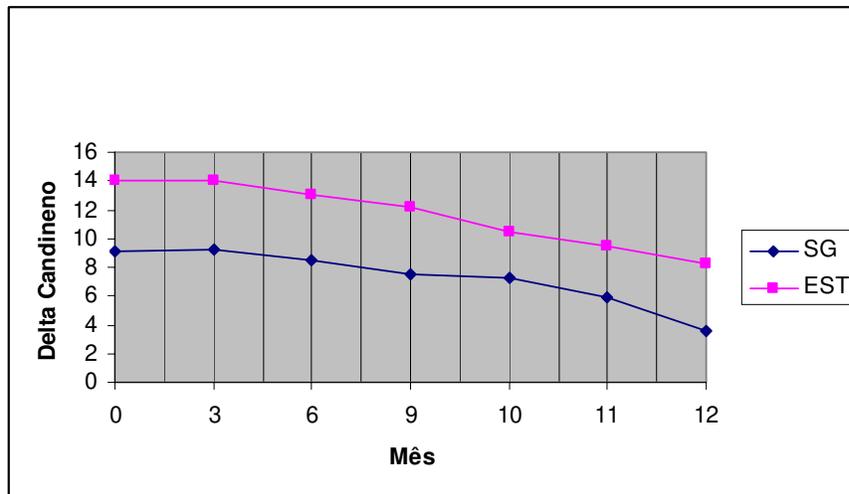


Figura 44 - Comportamento do delta cadinene em embalagem polietileno ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.

Avaliando separadamente cada embalagem, nos diferentes secadores, observa-se melhor os padrões de queda desta substância dentro de cada embalagem.

A figura 42 mostra o comportamento da substância majoritária, delta cadinene, nas diferentes embalagens armazenadas ao longo de um ano, onde as plantas foram secas em estufa com circulação forçada de ar.

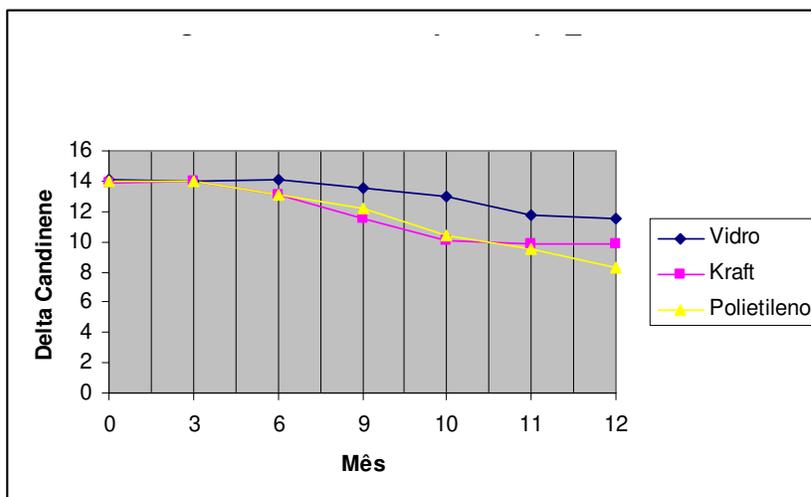


Figura 45 - Comportamento do delta cadinene em diferentes embalagens nas amostras secas em estufa.

Existe diferença significativa na percentagem de área desta substância nas diferentes embalagens. A maior significância está no vidro ( $p < 0,05$ ) (anexo), que nesse caso foi a melhor embalagem das três. Na comparação entre o kraft e polietileno, a conclusão que se chega é que o kraft e o polietileno não apresentaram diferenças significativas, nesse caso ( $p > 0,05$ ). Porém, se observarmos no gráfico o décimo segundo mês, vemos que o kraft se destaca do polietileno, sendo melhor nesse mês.

Portanto há diferença entre eles nesse mês, com comportamento melhor do kraft.

A Figura 43 mostra o comportamento da substância majoritária, delta cadinene, nas diferentes embalagens armazenadas ao longo de um ano, onde as plantas foram secas em secador a gás.

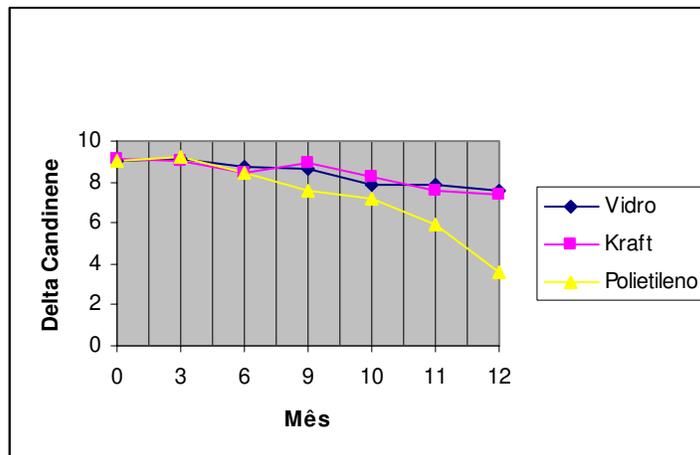


Figura 46 - Comportamento do delta cadinene diferentes embalagens na secagem em secador a gás.

Observando a análise gráfica, do desempenho do comportamento da substância delta cadinene, nas três embalagens, nota-se novamente que a embalagem que preservou melhor esta substância foi o vidro e o kraft. Sendo que o polietileno apresentou decréscimo ao longo do tempo se diferenciando dos demais, a partir do sexto mês de armazenamento.

Avaliando estatisticamente, não existe diferença entre as embalagens de vidro e kraft ( $p > 0,05$ ) com relação a percentagem de delta cadinene, sendo o polietileno a embalagem na qual houveram as maiores perdas, desta substância majoritária.

No monitoramento das substâncias, avaliou-se qualitativamente, e mesmo assim, nota-se um decréscimo na substância principal e uma mudança na composição ao longo do tempo. A diminuição acentuada do delta cadinene, na embalagem de polietileno em relação às demais, é explicada pela maior troca de gases permitida pela embalagem de polietileno. A composição química durante o armazenamento não muda e sim as quantidades de determinadas substâncias que podem até não ser mais detectadas ao longo dos meses, portanto é necessário o monitoramento ao longo do armazenamento, para que se tenha o produto final de qualidade.

SHALABY et al. (1988), estudaram o efeito do armazenamento de óleo essencial de *Mentha arvensis* L., verificaram diferenças na composição do óleo essencial ao longo do tempo.

HUOPALAHTI et al. (1985) relataram que o total de compostos voláteis no aneto fresco, diminuiu drasticamente após a secagem, mesmo assim, as embalagens de vidro e sacos de papel, intensificaram o aroma e o sabor do produto após um ano de armazenamento.

SMALLFIELD et al. (1994) observaram que o tempo de armazenamento reduziu tanto o teor quanto a composição do óleo de coentro, havendo progressivo aumento nos teores de álcoois e redução dos teores de aldeídos.

PAAKKONEN et al. (1989), detectaram diferenças entre os métodos no aroma e no sabor de aneto seco, bem como, redução no aroma e sabor de salsa e folhas de louro após a secagem.

O efeito da secagem e armazenamento, aos três, seis e sete meses, sobre o óleo essencial de manjeriço, foi estudado por NYKANEN e NYKANEN (1987), que constataram redução na concentração de muitos componentes durante o período de armazenamento do produto.

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DE CARQUEJA**

### **4.2.1 Obtenção da matéria prima: *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker (carqueja)**

#### **Propagação**

A propagação da carqueja foi feita por estaquia de uma planta matriz, cultivada no CPQBA (Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas), as quais foram propagadas em tubetes de PVC contendo como substrato, solo, areia e esterco, na proporção 2:1:1 (Figura 44).

As mudas permaneceram por 40 dias em casa de vegetação no CPQBA localizado em Paulínia – SP. Durante este período observou-se na casa de vegetação temperaturas máxima de 32,7 °C e mínima de 14,5 °C.



Figura 47 – Mudanças de carqueja propagadas em tubetes em casa de vegetação.

As mudas tiveram desenvolvimento uniforme e foram transplantadas sadias e vigorosas.

### Preparo do Campo Experimental

O solo foi preparado com aração e incorporamento da adubação verde cultivada anteriormente na área em pousio. Amostras de solo foram coletadas e obtiveram-se os seguintes resultados:

M.O	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	S.B.	CTC	V	B	Cu	Fe	Mn	Zn
5	6,0	4	2,0	14	3	10	19,0	28,7	66	0,29	8,7	30	89,6	2,1

M.O – Matéria Orgânica (g/dm<sup>3</sup>), pH – Solução CaCl<sub>2</sub>, P – Fósforo Resina (mg/dm<sup>3</sup>), K – Potássio (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Ca – Cálcio (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Mg – Magnésio (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), H+Al – Acidez Potencial (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), S.B. – Soma de Bases (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), CTC – Capacidade Troca Catiônica (mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), V – Saturação de Bases (%), B – Boro (mg/dm<sup>3</sup>), Cu – Cobre (mg/dm<sup>3</sup>), Ferro (mg/dm<sup>3</sup>), Mn – Manganês (mg/dm<sup>3</sup>), Zn – Zinco (mg/dm<sup>3</sup>). Análise realizada pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas – SP).

### Cultivo

O cultivo foi desenvolvido no campo experimental do CPQBA, da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), localizado em Paulínia – SP, latitude sul 22° 48 min, 47° 0 min longitude oeste, 669 altitude, solo tipo latossolo vermelho escuro argiloso.

O plantio no local definitivo foi realizado em 20/03/2003 no espaçamento de 1,00 x 1,00m (Figuras 45 e 46), a área plantada foi de 520 m<sup>2</sup>.



Figura 48 – Campo Experimental de cultivo de carqueja.



Figura 49 – Campo Experimental de carqueja.

### **Tratos culturais e Colheita**

Foram realizadas capinas manuais das plantas invasoras e acompanhamento das condições climáticas do local, como critérios na determinação da irrigação quando necessária. A colheita foi realizada no mês de julho/2003.

#### 4.2.2 Umidade de equilíbrio

Obteve-se, Tabela 21, os seguintes resultados na umidade de equilíbrio:

Tabela 21 - Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio.

Sal	T = 30°C		T = 45°C		T = 60°C	
	aw	Xeq (kg kg <sup>-1</sup> )	aw	Xeq (kg kg <sup>-1</sup> )	aw	Xeq (kg kg <sup>-1</sup> )
<b>K(OH)<sub>2</sub></b>	0,0738	0,0435	0,0594	0,0298	0,0549	0,0273
<b>LiCl</b>	0,1128	0,0458	0,1116	0,0327	0,1095	0,0310
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,3244	0,0676	0,3110	0,0473	0,2926	0,0399
<b>Mg(NO)<sub>2</sub></b>	0,5140	0,0860	0,4693	0,0756	-	-
<b>NaBr</b>	0,5603	0,1315	0,5195	0,1062	0,4966	0,0757
<b>KI</b>	0,6789	0,1714	0,6526	0,1447	-	-
<b>NaCl</b>	0,7509	0,3259	-	-	-	-
<b>KCl</b>	-	-	0,8174	0,2111	-	-
<b>Na(NO)<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	0,6735	0,1180

Obs: Ausência de valores na tabela significa que o valor experimental não foi ajustado.

As constantes estimadas, o coeficiente de determinação e os módulos dos erros relativos médios nos modelos de isotermas de sorção são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 - Estimativas dos parâmetros dos modelos empíricos.

Modelo	Constantes, R2 e erro	TEMPERATURA		
		30 °C	45 °C	60°C
<b>BET</b>	XM	0,104	62,765	11,053
	C	0,876	0,002	0,017
	N	104,077	2,016	0,894
	R2	0,955	0,979	0,944
	E (%)	34,991	23,285	28,432
<b>BET LINEAR</b>	XM	0,104	0,042	0,039
	C	0,876	30,833	22,577
	R2	0,955	0,971	0,990
	E (%)	34,991	11,951	9,232
<b>GAB</b>	XM	0,038	0,062	0,033
	C	9,78 x 10 <sup>-5</sup>	6,914	41,062
	K	1,175	0,889	1,072
	R2	0,993	0,986	0,993
	E (%)	7,954	16,185	6,761
<b>HALSEY</b>	A	0,050	0,044	0,028
	B	1,172	1,127	1,236
	R2	0,972	0,988	0,988
	E (%)	280,685	359,503	419,445
<b>LAGMUIR</b>	XM	1149,377	108,755	156,163
	C	0,000	0,002	0,001
	R2	0,831	0,950	0,943
	E (%)	38,534	26,756	28,774
<b>OSWIN</b>	A	0,098	0,094	0,079
	B	1,021	0,551	0,518
	R2	0,955	0,988	0,981
	E (%)	34,848	14,502	15,818
<b>PELEG</b>	K1	0,354	0,139	0,076
	N1	3,035	1,497	0,854
	K2	0,354	0,139	0,076
	N2	3,035	1,497	0,854
	R2	0,993	0,997	0,999
	E (%)	45,134	25,900	26,175
<b>HENDERSON</b>	K	0,133		
	C	9,697		
	N	0,938		
	R2	0,940		
<b>CHUNG</b>	B	13,672		
	A	1167,573		
	R2	0,873		
	E (%)	36,42		

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação.

De acordo com a Tabela 22, observou-se que nem todos os modelos apresentaram erros relativos aceitáveis, que de acordo com AGUERRE et al. (1989), são valores médios abaixo de 10%.

O modelo que apresentou menor erro foi o de GAB respectivamente (7,95, 16,18 e 6,76 %). O mesmo foi observado por ARÉVALO-PINEDO et al., (2004), no estudo de *Byrsonima sericea*, nas temperaturas de 40 e 60°C. No entanto, o modelo matemático BET LINEAR apresentou erro relativo aceitável nas temperaturas de 45° e 60°C, o mesmo ocorreu na calêndula nas temperaturas de 45 e 60°C, 11,95 e 9,23 % respectivamente (SILVA et al. (2004).

Em calêndula, conforme discutido no capítulo anterior (4.1.2), o modelo que apresentou menor erro e conseqüentemente melhor ajuste foi o de PELEG nas três respectivas temperaturas (9,40, 5,71 e 3,36 %).

As comparações entre valores experimentais e previstos nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, usando os modelos matemáticos citados acima estão descritos nas Figuras 47, 48 e 49.

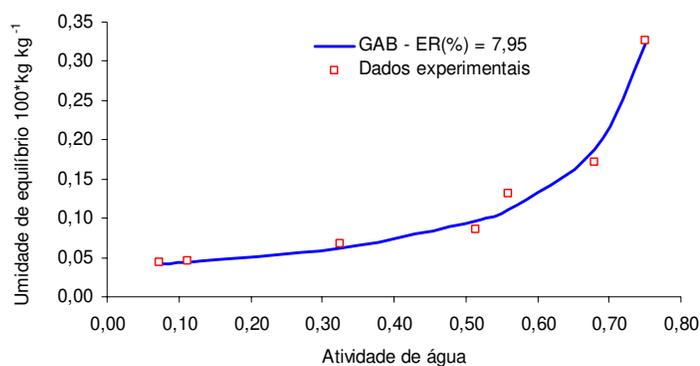


Figura 50 – Modelo de GAB ajustado aos valores experimentais (T = 30 °C).

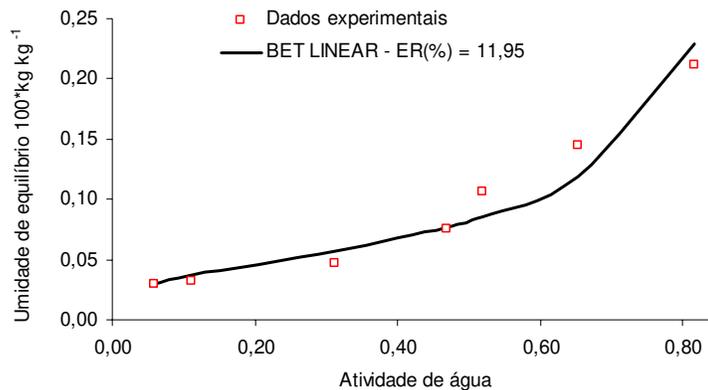


Figura 51 - Modelo de BET LINEAR ajustado aos valores experimentais (T = 45 °C).

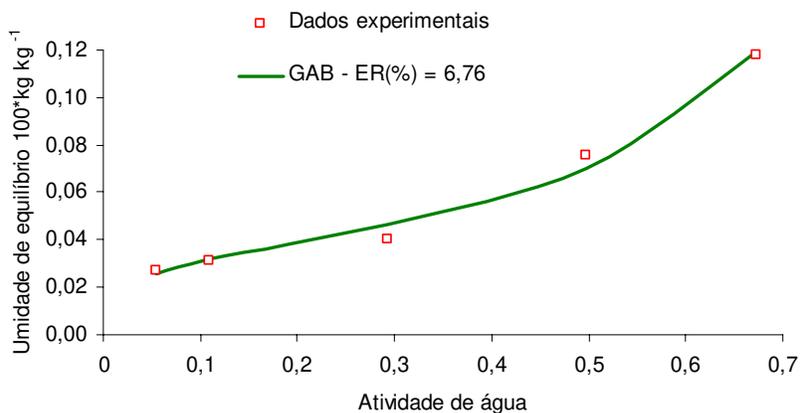


Figura 52 - Modelo de GAB ajustado aos valores experimentais (T=60°C).

Vários modelos tem sido proposto para obter melhor ajuste matemático, no entanto, em plantas medicinais de modo geral, existem poucos trabalhos nesta área e o que se observa, é um diferencial de comportamento em função das características de cada espécie.

VÈLEZ-RUIZ et al. (2004) estudando o ar de secagem em três plantas aromáticas (majericão, aneto e santa maria), nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, com 1,0 e 1,5 m/s de velocidade do ar, concluíram que os modelos que melhor se ajustaram as três espécies foram GAB e PELEG , e a melhor temperatura de secagem nos três produtos foi 45°C com 1,5 m/s de velocidade do ar, observação atribuída a qualidade visual do produto após a secagem.

Segundo KOUHILA et al. (2001), estudando a determinação experimental das isotermas de sorção em Menta, Salvia e Lippia., nas temperaturas de 25, 40 e 50°C, utilizando o método de soluções salinas saturadas, observaram que a equação de Henderson's foi a que melhor se ajustou aos dados, sendo que KOUHILA et al. (1999), fez a mesma afirmação no estudo de três variedades de menta.

De acordo com a Tabela 21, os valores de umidade de equilíbrio aumentaram com o incremento da atividade de água e diminuíram com o aumento da temperatura conforme esperado.

### 4.2.3 Curvas de secagem

Na tabela 23 e 24, observam-se os dados experimentais obtidos para as curvas de secagem de carqueja:

Tabela 24 - Condições de secagem experimental de carqueja.

Temp. sec [°C]	Temp amb [°C]	UR amb [%]	Umidade absoluta	aw	Xeq [kg <sub>H2O</sub> /kg <sub>ms</sub> ]
30	28,63	77,25	0,0210	0,7130	0,2339
45	31,93	56,80	0,0186	0,2810	0,0574
60	31,36	59,07	0,0188	0,1360	0,0342

Tabela 26 - Constantes, erros e difusividades efetivas no modelo empírico.

T [°C]	Velocidade do Ar [m/s]	Difusividade [m <sup>2</sup> /s]	R <sup>2</sup>	E [%]
30	1	2,26E-12	0,973	7,84
45	1	5,90E-12	0,979	9,51
60	1	1,93E-11	0,980	9,30

A energia de ativação calculada segundo a equação tipo Arrhenius é mostrada na Tabela 25.

Tabela 28 - Valores de energia de ativação

T [°K]	Velocidade do Ar [m/s]	Difusividade [m <sup>2</sup> /s]	Ea [kJ/mol]
303,15	1	2,26E-12	58,03
318,15	1	5,90E-12	
333,15	1	1,93E-11	

A energia de ativação mostrada na tabela 24 exhibe uma magnitude perto dos valores encontrados na literatura propostos para materiais biológicos (BECKER e SALLANS, 1955; FISH, 1958; KITIC e VIOLLAZ, 1984; PARK et al. 2002; BRÒVIA i PIJUAN et al., 1997).

De acordo com a Tabela 24, os valores de difusividade efetiva calculados, na secagem de carqueja, aumentaram com o acréscimo das temperaturas, e variaram de  $2,26 \times 10^{-12}$  a  $1,93 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Os valores de difusividade efetiva mostram qual é a velocidade com que a água livre sai do produto em estudo. O conhecimento deste valor gera parâmetros para a condução do processo de secagem da forma mais adequada. Em calêndula como discutido no capítulo, 4.1.3, os valores de difusividade variaram de  $2,18 \times 10^{-12}$  a  $1,09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

No estudo de *Mentha* (*Mentha crispa* L.), Park et al. (2002), verificaram variação de  $4,765 \times 10^{-13}$  a  $2,945 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, nos valores de difusividade efetiva desta espécie, com velocidade do ar de 0,5 a 1m/s.

FIGUEIRA et al. (2004), no estudo da cinética de secagem do gênero *Phyllanthus*, verificou valores de  $3,04 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  em *P. amarus* e  $3,07 \times 10^{-7}$  em *P. niruri*, na temperatura de 50°C e 1m/s de velocidade do ar. Valores semelhantes foram encontrados por FIGUEIRA et al.(2004), na secagem de *Maytenus ilicifolia* Mart. Ex. Reiss (espinheira santa), com valores de  $1,12 \times 10^{-8}$ ,  $1,59 \times 10^{-8}$  e  $3,00 \times 10^{-8}$ , nas temperaturas de 30, 40 e 50°C respectivamente.

Os altos valores de difusividade obtidos pela FIGUEIRA et al. (2004) pode ser explicado pela utilização da espessura do leito da amostra, em vez da espessura da amostra, no cálculo da difusividade efetiva.

Nas figuras 50, 51, 52 e 53 observam-se às curvas de secagem nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, com velocidade de 1m/s de ar.

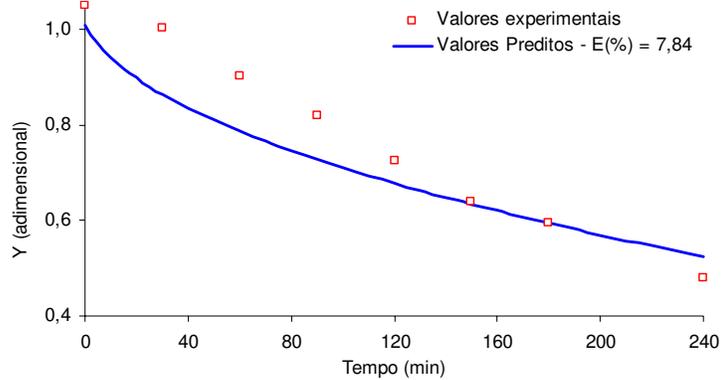


Figura 53 - Curva de secagem de *Baccharis genistelloides var. trimera (Less) Baker* na temperatura de 30°C com velocidade do ar de 1 m/s.

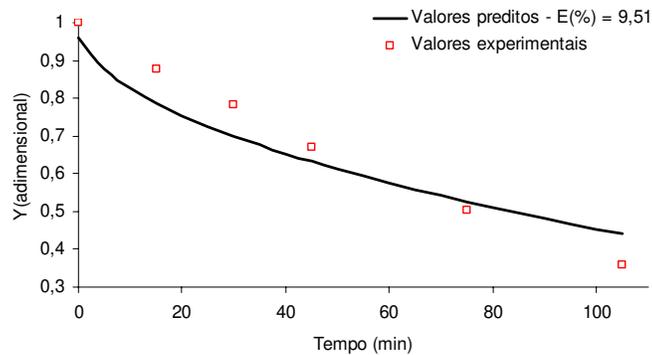


Figura 54 - Curva de secagem de *Baccharis genistelloides var. trimera (Less) Baker* na temperatura de 45°C com velocidade do ar de 1 m/s.

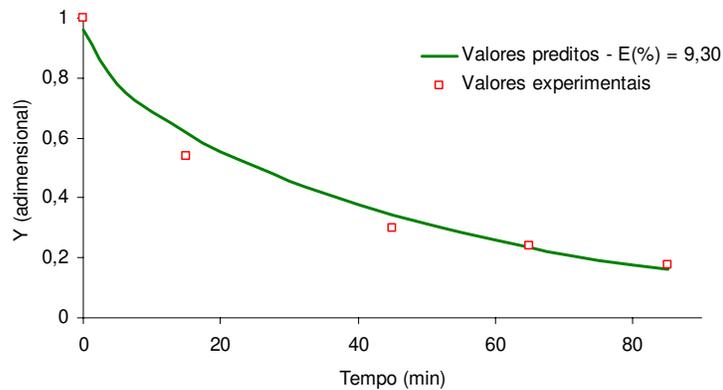


Figura 55 - Curva de secagem de *Baccharis genistelloides var. trimera (Less) Baker* na temperatura de 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.

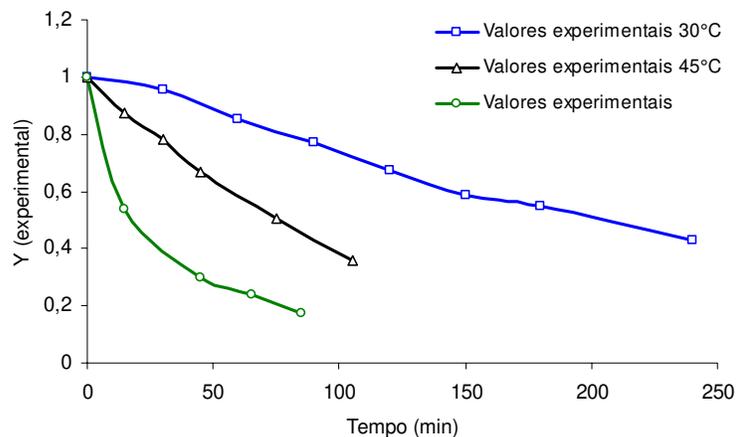


Figura 56 – Curvas de secagem experimentais de *Baccharis genistelloides var. trimera (Less) Baker* nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com velocidade do ar de 1 m/s.

O comportamento da curva de secagem (Figuras 53) mostra diminuição do tempo de secagem com o aumento da temperatura. Observa-se que a maior demanda de tempo foi verificada na temperatura de 30°C, em relação a temperaturas mais elevadas, como era de se esperar, havendo efeito decrescente no tempo de secagem, na medida em que ocorreu aumento na temperatura do ar. O mesmo foi observado em calêndula nas três temperaturas, como discutido anteriormente no item 4.1.3. Esta situação é explicada por SILVA et al. (1995), pois ocorre o aumento potencial de secagem em decorrência do aumento da temperatura do ar, ocasionando diminuição na umidade relativa do ar de secagem.

MULLER e MUHLBAUER (1990), estudando camomila, verificou redução de 52 para 3,5 horas, utilizando temperaturas de 30 e 50°C, respectivamente. O mesmo foi observado por MARTINS (2000), no estudo de *Cymbopogon citratus*, onde houve redução no tempo de secagem em função da elevação de temperatura, sendo que a velocidade de 1m/s na temperatura de 60°C, proporcionou menor tempo de secagem.

#### 4.2.4 Extração de óleo volátil

As médias dos teores de óleo volátil das folhas de carqueja submetidas aos testes de secagem, assim como o material fresco, encontram-se na Tabela 26.

Tabela 29 - Médias dos teores de óleo em relação à matéria seca, obtida nos tratamentos de secagem da carqueja, em função da temperatura e tipo de secador.

Temperatura do ar (°C)	Tipo de secagem	Teor de umidade do produto (b.s)	Teor de óleo em relação à matéria seca (%)
30	Sec. de coluna convectivo vertical	0,10 ± 0,002	0,03b
	Estufa	0,11 ± 0,003	0,03b
	Sec. à gás	0,10 ± 0,005	0,01b
45	Sec. de coluna convectivo vertical	0,13 ± 0,003	0,03b
	Estufa	0,12 ± 0,003	0,03b
	Sec. à gás	0,12 ± 0,002	0,03b
60	Sec. de coluna convectivo vertical	0,13 ± 0,005	0,03b
	Estufa	0,10 ± 0,02	0,02b
	Sec. à gás	0,12 ± 0,003	0,03b
	Fresco	3,52 ± 0,274	0,13a

Os rendimentos de óleo em relação à matéria seca foram calculados em cada amostra submetida à extração, utilizando-se o teor de umidade final (b.s) obtido após a secagem da amostra, gerando assim o valor de massa seca da matéria. Dessa forma, a massa de óleo obtida na extração foi relacionada à matéria seca da amostra.

Como existe variação do teor de umidade na planta durante o dia, a determinação do conteúdo de óleo tendo como base a matéria total torna-se pouco confiável, uma vez que, esta variação pode ser em virtude da perda de óleo ou diminuição da turgescência. A fim de se comparar os resultados com maior precisão na análise estatística, optou-se pelos valores de óleo obtidos em relação à matéria seca.

A Tabela 27, mostra a percentagem de perda nos teores de óleo essencial do produto seco em relação ao produto fresco, nas diferentes condições de secagem.

Tabela 31 - Valores percentuais de perdas nos teores de óleo do produto seco em relação ao produto fresco.

Secador	Temp. (°C)	Tempo Total de secagem (horas)	Perda (%)
SCV	30	5	76,92
SCV	45	2	76,92
SCV	60	1	76,92
EST	30	72	76,92
EST	45	48	86,61
EST	60	6	86,61
SG	30	168	92,30
SG	45	144	76,92
SG	60	24	76,92

As perdas de teor de óleo foram altas em relação ao produto fresco, sendo que, em todos os secadores as perdas foram acima de 75%, o que indica que nesta espécie, as perdas por secagem são altas, e dependendo do objetivo, o uso da planta fresca, visando o aproveitamento do óleo é a melhor opção, ou antecipadamente ao cultivo, ciente desta perda dos teores de óleo em relação ao produto seco, a opção seria aumentar o campo de produção.

Em calêndula, com discutido anteriormente, as perdas em relação ao rendimento de óleo foram altas em relação ao produto fresco também, como era esperado, sendo que, no secador convectivo vertical nas três temperaturas de secagem, as perdas foram menores.

SILVA e CASALI (2000), citam o uso do material seco, devido a sua maior estabilidade química, além do que, permite maiores períodos de comercialização.

NASCIMENTO et al. (2003), verificaram diferenças no teor de óleo de carqueja, devido ao método de extração, ou seja, quando as plantas foram pulverizadas no momento da extração, houve ganho no teor de óleo aproximadamente de três vezes mais em relação ao produto cortado (folhas cortadas em torno de 5 cm de comprimento), quando pulverizadas tiveram teores de 0,27% e fragmentadas em torno de 0,09%. Possivelmente se as plantas secas tivessem sido pulverizadas, talvez os teores de óleo fossem maiores.

Os teores de óleo foram baixos em todos os tipos de secagem e em todas as temperaturas. Não havendo diferença significativa entre os tipos de secagem e as temperaturas.

De acordo com análise de variância (Tabela 28), não existe diferença significativa ( $p > 0,05$ ), entre os secadores e as temperaturas, com relação ao teor de óleo essencial.

Tabela 33 - Análise de variância do teor de óleo de carqueja.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Sec	2	0,006896	0,003448	0,004583	0,480
Temp	2	0,006639	0,003319	0,72	0,493
Erro	31	0,142063	0,004583		
Total	35	0,155598			

s = 0,0676955 R-quadrado = 98,70%

Portanto, nesta espécie carqueja, apesar de ter ocorrido perdas consideráveis com relação ao teor de óleo no processo de secagem em relação a planta fresca, os três tipos de secagem, secador convectivo vertical, estufa e secador a gás, são indiferentes, o que indica que, a escolha entre os processos deve ser feita com relação aos custos de cada processo, uma vez que não existe diferenças com relação aos processos de secagem, levando em conta a aparência visual do produto final.

No caso da carqueja, as temperaturas de secagem, também indicam a existência de uma faixa, que vai de 30 a 60°C, pois não houve diferenças entre os teores de óleo nas temperaturas testadas. O que indica, assim como na calêndula, opções de uso de temperaturas, e também a associação com outros parâmetros, como por exemplo, fatores de qualidade, cor, aroma, integridade física e outros.

Temperaturas na faixa de 60°C, geralmente tornam a secagem rápida das folhas, o que permite que a coloração fique próxima ao produto fresco, além do que, a secagem mais rápida, danifica menos o produto e tem menores custos de produção.

MARTINAZZO et al. (2003), avaliando o rendimento do óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L. L.), após terem sido submetidas a secagem ao sol e em estufa nas temperaturas de 50 e 60°C, verificaram diferença significativa entre os processos de secagem, no entanto entre as temperaturas de 50 e 60°C não houveram diferenças com relação ao rendimento de óleo.

RADUNZ et al. (2004), estudando a influência da secagem no rendimento extrativo do óleo de folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel), concluíram que o tratamento com ar de secagem na temperatura de 55°C, possibilitou maior rendimento de óleo, e não diferiu estatisticamente da planta fresca. Porém, sabe-se que a cumarina é degradada na ordem de

50%, o mesmo para secagem considerada amena (40°C). Isto reforça, a necessidade do acompanhamento químico de cada classe avaliada.

BLANCO et al., (2000), trabalhando com menta (*Mentha piperita* L.), observaram efeito significativo da temperatura de secagem, sendo que não houve diferença significativa entre as secagens nas temperaturas de 60 e 80°C em estufa, sendo que o teor de óleo foi maior nas temperaturas mais amenas, por volta de 40°C. Os mesmos autores, verificaram que em alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), o comportamento foi semelhante ao da menta, ocorrendo perdas de 24 a 49% no teor de óleo nas secagens a 60 e 80°C, no entanto, não houve diferença significativa entre as duas temperaturas mais altas.

Vários trabalhos relacionados à temperatura de secagem em plantas medicinais recomendam temperaturas de secagem amenas, ou seja, até no máximo 45°C. Neste trabalho, tanto a calêndula como a carqueja, observou-se que existe uma faixa na qual estes materiais podem ser secos, que vai de 30 a 60°C.

PAKKONEN et al. (1989), avaliaram os efeitos de diversos métodos de secagem e armazenamento sobre a qualidade de aneto (*Anethum graveolens* L.), e verificaram que os métodos de secagem com ar quente, variando de 35 a 75°C, foram os que mais preservaram a integridade física e química da droga vegetal.

MULLER et al. (SD), avaliando o rendimento de óleo de menta (*Mentha crispata* L.), salvia (*Salvia officinalis* L.) em secador convencional e secador solar, observaram que a qualidade da droga com relação à cor do produto e rendimento de óleo foram semelhantes nos dois processos.

BORSATO et al. (2003), demonstraram que no estudo de secagem de camomila (*Chamomila recutita* (L.) Raeuchert) sob diferentes temperaturas do ar de secagem, as temperaturas de 35 e 50°C foram as que mais mantiveram os teores de óleo, sendo que, dentre as temperaturas avaliadas a temperatura ideal nesta espécie esta na faixa de 65 a 80°C.

Existem ainda muitas controvérsias a respeito da temperatura de secagem. O que é notório é a necessidade de caracterizar a melhor temperatura sempre associada às condições de secagem, tipo de processo e principalmente, a especificidade de cada espécie. Pois de acordo com a maioria dos trabalhos, recomendam-se temperaturas amenas, no máximo 40°C, no entanto, em algumas espécies, como a calêndula, carqueja e a camomila esta faixa de

temperatura é mais ampla, sendo sugeridas temperaturas consideradas altas para plantas medicinais, como por exemplo, a 60°C.

#### 4.2.5 Composição química

A influência da umidade relativa do ar de secagem na volatilização do óleo, intensifica o processo de volatilização dos monoterpenos, tal afirmação confirma-se em vários estudos, entre eles a secagem de capim limão (*Cymbopogon citratus*) quando seco à temperaturas mais elevadas (MARTINS et al., 2000). Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, existe perda das substâncias mais voláteis, com peso molecular menor o que indica esta perda. Com o aumento da temperatura há preservação dos componentes de maior peso molecular, caso dos diterpenos e sesquiterpenos.

Na Tabela 29, constam os resultados da composição química da carqueja nos diferentes secadores e temperaturas.

Tabela 35 - Composição química de *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker em três temperaturas de secagem em três tipos de secadores.

		Secador Convectivo Vertical		Estufa		Secador a gás	
30°C							
TR (Tempo de retenção)	Composto	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)	IR (Índice de retenção)	% A (% de área)
24,723	Methy undecanoate	1425	7,00				
31,293	Gleenol	1585	34,13				
31,383	Apofarsenol<(E)>-Dehydro->	1587	21,21				
31,570	Turmerone <Dihydro-Ar->	1591	31,57				
27,329	Isomenthyl lactate			1488	5,84		
29,101	Citronellyl N-Buthyrate			1520	5,67		
31,297	Gleenol			1585	35,47		
34,321	Turmerone <Dihydro-Ar->			1662	7,65		
29,101	Citronellyl N-Buthyrate			1520	5,67		
28,721	Calamenene <cis>					1521	5,20
29,112	Citronellyl N-Buthyrate					1529	6,69
31,361	Gleenol					1585	39,47
45°C							
24,702	Methy undecanoate	1425	5,23				
31,324	Gleenol	1585	18,53				
31,532	Viridiflorol	1590	19,43				
27,913	Cuparene			1502	5,03		
29,106	Citronellyl			1529	5,99		
31,290	Gleenol			1585	7,14		
28,721	Calamenene <cis>					1521	5,20
29,112	Citronellyl N-Buthyrate					1529	6,69
31,361	Gleenol					1585	39,47
60°C							
31,342	Gleenol	1585	25,28				
31,544	Turmerone <Dihydro-Ar->	1591	17,62				
27,923	Cuparene			1502	7,98		
28,715	Calamenene			1521	6,68		
29,106	Citronellyl N-Buthyrate			1529	9,61		
44,745	Hexadecanol			1879	5,55		
23,891	Caryophyllene <(Z)->					1404	5,00
29,108	Citronellyl N-Buthyrate					1529	5,21
31,294	Gleenol					1585	5,83

De acordo com a tabela acima, observa-se que os diterpenos e sesquiterpenos foram preservados em todas as temperaturas, havendo volatilização dos monoterpenos, mesmo nas temperaturas mais baixas, como 30°C e 45°C. Assim como discutido em calêndula, cada composto acima deve ser estudado quanto a sua potencialidade, ou seja, sob o ponto de vista de substância ativa, uma vez que, o interesse industrial se faz tanto no teor de óleo, quanto na substância ativa, ou mesmo no conjunto de substâncias com potencial farmacológico.

PIZZALATTO et al. (2003), verificaram em *Piper aduncum* L., que a melhor temperatura de secagem foi a 50°C, pois acima deste valor, houve perdas na constituição química do produto. O mesmo foi observado por FACANALI et al. (2003), em *Ocimum selloi* Beth, manjeriço, seco nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, onde as maiores temperaturas causaram diminuição na proporção relativa de monoterpenos e sesquiterpenos nesta espécie.

BRAGA et al. (2004), estudando o efeito do processo de secagem na produção de óleo e no conteúdo de safrol nas folhas de *Piper hispidinercium* L., verificaram que nas temperaturas mais altas (50 e 60°C), apesar do tempo de secagem ter sido menor, houve maiores perdas no teor de óleo e o conteúdo de safrol diminuiu em 20% em relação a secagem a 35°C.

DEANS e SVOBODA (1992), demonstraram que várias ervas aromáticas, alteram sua composição química em função das temperaturas de secagem, e que plantas como alecrim, manjerona, manjeriço, que são muito aromáticas, apresentam quase que ausência de monoterpenos quando secas a temperaturas superiores à 40°C.

#### **4.2.6 Armazenamento**

Os seguintes resultados, Tabela 30, foram obtidos no armazenamento de carqueja ao longo de um ano.

Tabela 37 - Teor de óleo volátil ao longo dos meses de armazenamento em três diferentes embalagens e dois processos de secagem.

		Teor de óleo(%) ao longo dos meses de armazenamento												
secagem	Embalagem	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Secador a gás	Vidro	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Kraft	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
	Polietileno	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Estufa	Vidro	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Kraft	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Polietileno	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01

Avaliando os processos de secagem, secador a gás e estufa, considerando todas as embalagens ao longo do tempo, observou-se que apesar de existir pequena diferença, nos teores de óleo, de acordo com análise de variância (anexo), não existe diferença significativa ( $p > 0,05$ ), entre os processos de secagem nas diferentes embalagens (Tabela 31).

Tabela 38 – Valores médios dos teores de óleo de carqueja no secador a gás e em estufa em diferentes embalagens.

Secadores	Média	Desvio Padrão
EST	0,026205	0,006067
SG	0,027314	0,005702

Na análise de variância (anexo), nota-se que o valor de  $p < 0,05$ , ou seja, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F, a hipótese de que os teores de óleo são diferentes não é válida.

Analisando separadamente cada tipo de secador, em relação às embalagens de armazenamento, nota-se que em estufa, por meio da análise gráfica (Figura 54), a embalagem de polietileno tem um decréscimo acentuado.

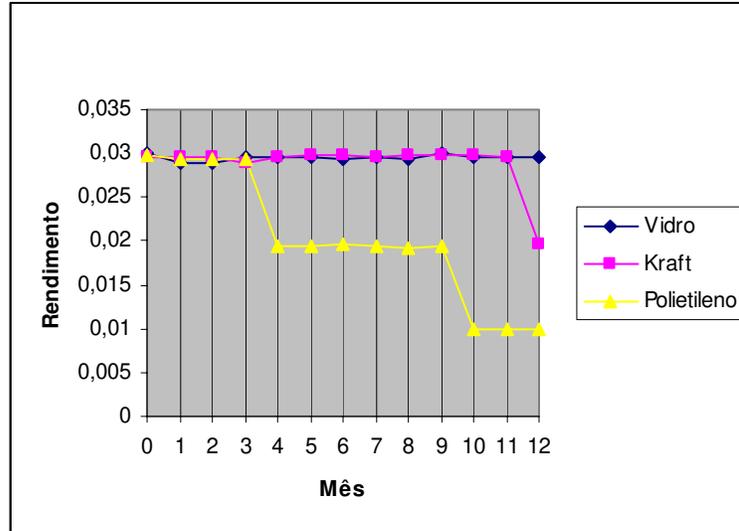


Figura 57 - Comportamento das diferentes embalagens ao longo do tempo, no processo de secagem em estufa.

Na análise gráfica (Figura 54), a embalagem de polietileno teve comportamento decrescente ao longo do ano, sendo que, do terceiro ao quarto mês e do décimo ao nono mês tiveram decréscimos acentuados. As embalagens de vidro e kraft tiveram comportamentos bem próximos até o décimo primeiro mês e a partir desse mês, o kraft decresceu o teor de óleo, enquanto o vidro se mantém linear.

As embalagens diferiram estatisticamente ao longo do período de armazenamento. O resultado da análise de variância (anexo) mostra que os teores médios de óleo, entre as embalagens são diferentes ( $p < 0,05$ ), e que a embalagem de polietileno foi a que teve maiores perdas, como verificado na análise gráfica.

O comportamento entre as embalagens de vidro e o kraft até o décimo primeiro mês foi o mesmo, porém, a partir desse mês há diferença clara entre eles ( $p < 0,05$ ) (anexo). Portanto, das três embalagens avaliadas, as que mantiveram mais uniformemente no teor de óleo de carqueja foram as embalagens de vidro e kraft.

Mesmo sendo subjetivo, visualmente as plantas que foram armazenadas em kraft, mantiveram a coloração ao longo do ano, e intensidade do aroma. O mesmo aconteceu com o vidro, porém, neste caso, houve uma leve descoloração nas folhas, mas sem dúvida, o polietileno foi a embalagem que menos preservou a integridade física do produto. O

polietileno como já discutido na calêndula, é uma embalagem sugerida em armazenamento por períodos curtos de tempo, pois não protege adequadamente a droga vegetal ao longo do tempo.

Na análise gráfica (Figura 55), encontram-se as comparações entre as diferentes embalagens no secador a gás.

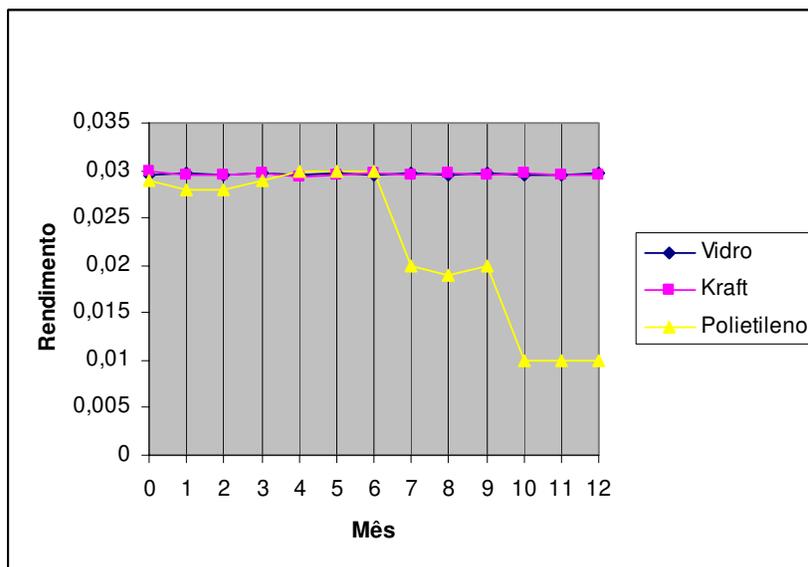


Figura 59 - Comportamento das diferentes embalagens ao longo do tempo, no processo de secagem a gás.

Na análise gráfica (Figura 55), o comportamento do polietileno, novamente foi o que mais variou em relação às outras embalagens de vidro e kraft.

Tabela 39 - Valores médios dos teores de óleo de carqueja seca em secador a gás em embalagem de vidro e kraft.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,029615	0,000491
Kraft	0,029596	0,000534

O teor de óleo nas diferentes embalagens no secador a gás são significativos estatisticamente ( $p < 0,05\%$ ). Portanto, os teores de óleo nas embalagens de vidro e kraft podem ser entendidos como sendo iguais mesmo com as médias dos teores de óleo do vidro sendo maiores (Tabela 32), as duas embalagens não diferiram estatisticamente entre si, o que indica, que ambas podem ser utilizadas no armazenamento de carqueja ao longo de um ano, sem que ocorra grandes variações dos teores de óleo neste período. Assim, como já confirmado em

calêndula e também na carqueja na estufa, o polietileno foi a embalagem menos recomendada no armazenamento a longo prazo.

O que dita a escolha da embalagem, será o destino que a droga vegetal terá. Se o período de armazenamento for curto, as três embalagens mantêm o teor de óleo, no entanto, se for por período maiores, como neste caso, um ano, as melhores opções são o vidro e o kraf, sendo que o kraft tem comportamento mais uniforme ao longo do tempo.

O plástico é um dos materiais mais utilizados em embalagens, pois possui resistência, transparência e tem uma permeabilidade relativamente baixa ao vapor de água. É quimicamente inerte e praticamente não possui odor e nem transmite sabor significativo aos alimentos (CABRAL et al., 1978; MIDIO e MARTINS, 2002). É o filme plástico mais utilizado no Brasil e caracteriza-se pela sua resistência, baixo custo, disponibilidade, entre outros, além de ser uma barreira ao vapor de água e não ser uma barreira ao oxigênio (GAVA, 1994).

No entanto, no caso de plantas medicinais aromáticas, acondicionadas por longos períodos, pode ocorrer perda gradual do aroma, uma vez que é permeável a muitos óleos essenciais, além do que, sua transparência pode acelerar o processo de degradação das substâncias ativas, gerando um produto de baixa qualidade. Esta embalagem quando utilizada deve ser acondicionada ao abrigo da luz e que o produto tenha uma dispensação rápida e não fique armazenado por muito tempo.

As embalagens de vidro e Kraft mantiveram o teor de óleo por maior período de tempo. Apesar do teor ser baixo nos dois tipos de secagem, mesmo assim houve preservação desta pequena quantidade, fato este, atribuído às embalagens.

SILVA et al., (1999), avaliando a qualidade de três plantas medicinais, orégano, mil folhas e salsa, secas em câmara com desumidificador e armazenadas por seis e um ano em embalagens de vidro, saco de papel e polietileno de baixa densidade, concluíram que a qualidade microbiológica das plantas foi melhor preservada em embalagem de vidro.

PAKKONEN et al. (1989), avaliando o armazenamento de algumas plantas aromáticas secas ao ar livre e armazenadas em vidro e sacos de papel, concluíram que não houve diferença significativa na avaliação sensorial do produto, sabor e aroma, ao longo de um ano de armazenamento.

#### 4.2.7 Análise química

Quimicamente, independente do tipo de embalagem, verificou-se grande variação na composição ao longo do ano. Tendo por base os compostos majoritários, identificados neste trabalho, gleenol, monitorando o mesmo ao longo do ano, nota-se que existe um decréscimo na suas percentagens de área (Figura 56, abaixo), sendo que outros compostos em menores quantidades são detectados e outros não são mais identificados.

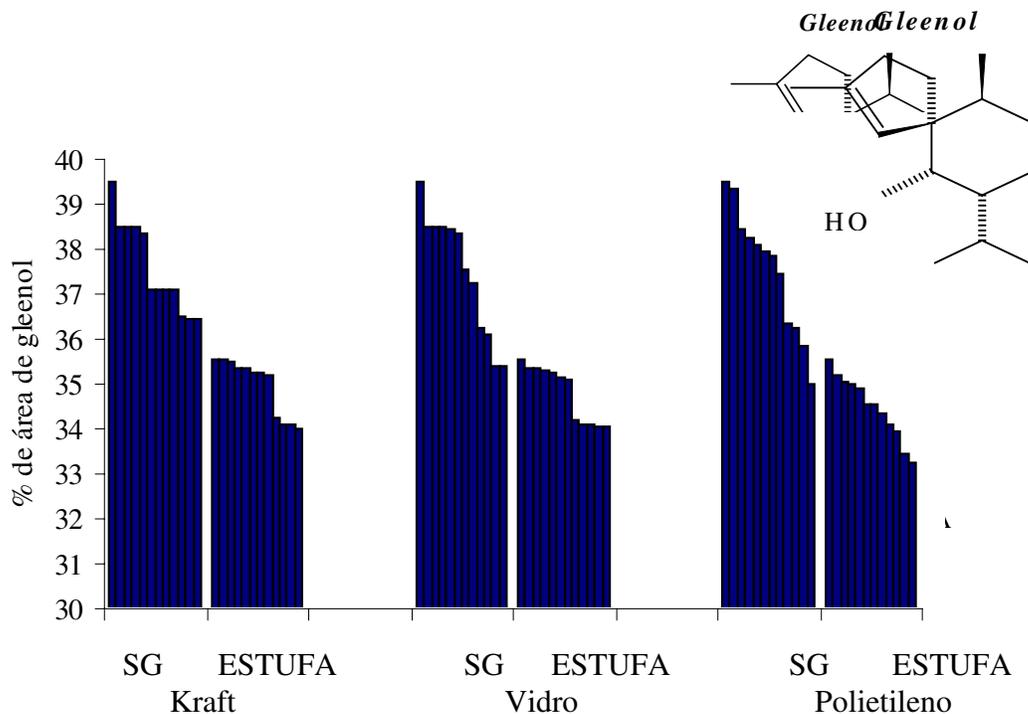


Figura 60 – Comportamento do gleenol ao longo do tempo de armazenamento em diferentes embalagens e processos de secagem.

No estudo dos perfis cromatográficos, a única substância que se manteve ao longo do tempo, com maior percentagem de área foi o gleenol, logo o monitoramento ao longo do tempo foi realizado nesta substância.

O comportamento das embalagens nos dois secadores com relação a esta substância foi distinto, optando-se por estudar o comportamento nos dois secadores em cada embalagem. Na embalagem de vidro (Figura 57), observa-se que o comportamento da substância é decrescente nos dois tipos de secagem, sendo que o secador a gás apresenta maior valores de área para o gleenol.

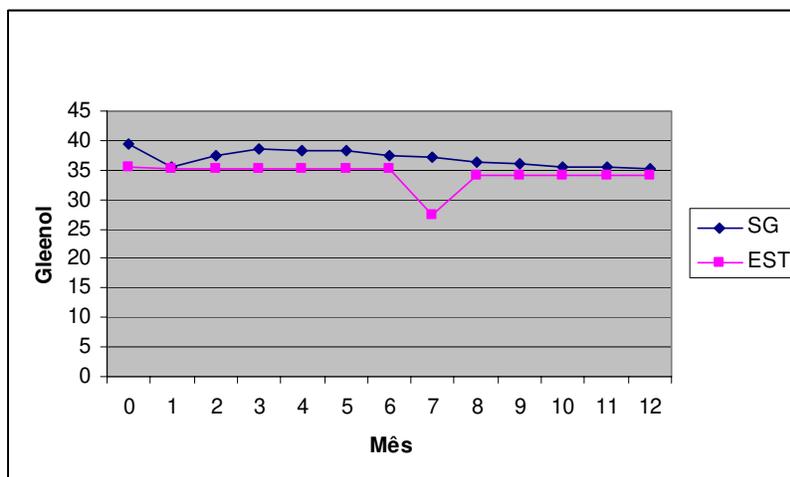


Figura 61 – Comportamento do gleeenol (%) em embalagem de vidro ao longo de um ano nos dois processos de secagem.

Na embalagem kraft (Figura 58), o comportamento da substância avaliada, também foi decrescente ao longo dos meses, sendo que, apesar das concentrações de área terem sido menores na estufa, o gleeenol teve comportamento mais linear nesta embalagem neste tipo de secagem.

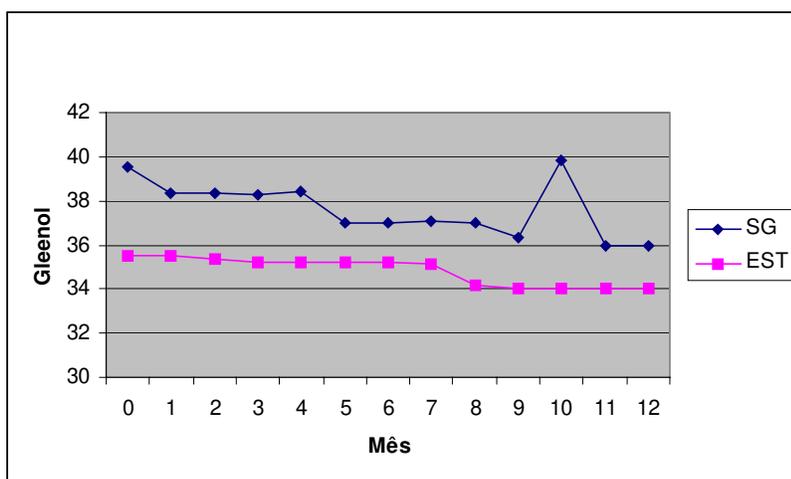


Figura 62 - Comportamento do gleeenol (%) em embalagem Kraft ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.

A embalagem de polietileno (Figura 59), foi a que menos preservou o gleeenol, o comportamento é decrescente e as perdas são maiores em comparação as embalagens de vidro e kraft.

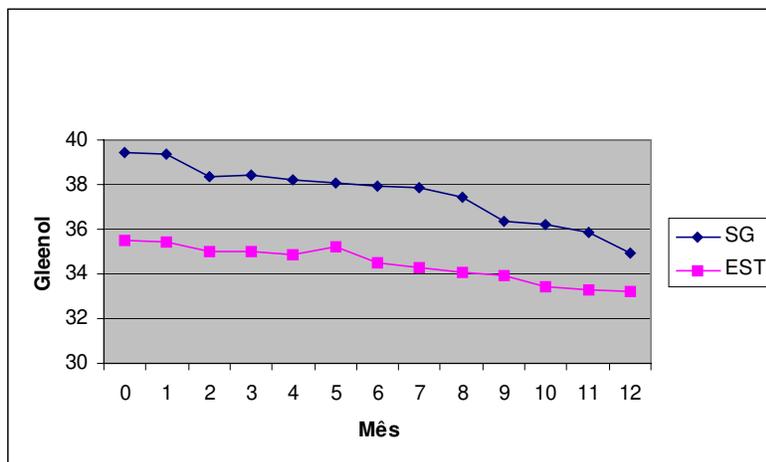


Figura 63 - Comportamento do galeenol (%) em embalagem de polietileno ao longo de um ano de armazenamento em dois processos de secagem.

A Figura 60, mostra o comportamento do galeenol ao longo de um ano de armazenamento, em três diferentes embalagens, quando as plantas foram secas em estufa com circulação forçada de ar.

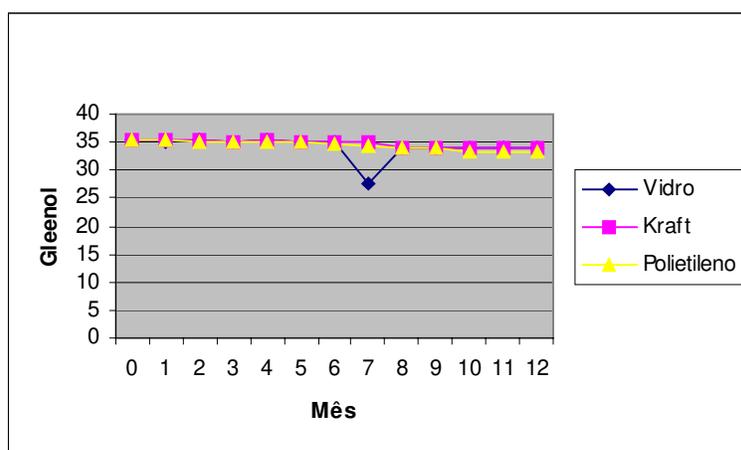


Figura 64 – Comportamento do galeenol (%) nas diferentes embalagens ao longo de um ano de armazenamento, no processo de secagem em estufa com circulação forçada de ar.

O comportamento do Galeenol nas três embalagens foi constante, mantiveram os teores ao longo de um ano, mesmo sendo o teor baixo.

A percentagem de área de galeenol nas diferentes embalagens, quando a planta foi seca em estufa, não diferiram estatisticamente entre si ( $p > 0,05\%$ ) (anexo), logo o comportamento desta substância foi igual nas três embalagens.

A figura 61 mostra o comportamento da substância majoritária, gleenol, nas diferentes embalagens armazenadas ao longo de um ano, onde as plantas foram secas em secador a gás.

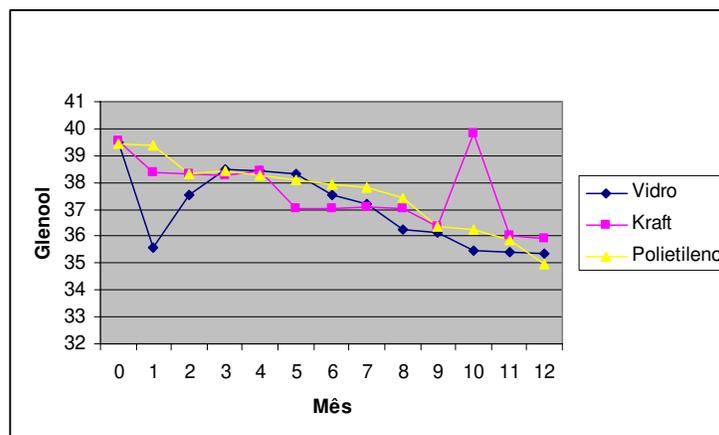


Figura 65 – Comportamento do gleenol (%) nas diferentes embalagens ao longo de um ano de armazenamento, no processo de secagem a gás.

Observando a análise gráfica, do desempenho do comportamento da substância gleenol, nas três embalagens, nota-se que o gleenol foi melhor preservado na embalagem de vidro, quando as plantas foram secas no secador a gás (anexo).

Na embalagem de vidro, o gleenol teve comportamento mais estável, quando a matéria-prima foi seca no secador a gás. Nas embalagens Kraft e polietileno o comportamento foi similar, sendo que a droga vegetal seca em secador a gás, teve melhor comportamento ao longo do tempo, comparativamente com o produto seco em estufa.

No monitoramento das substâncias, avaliou-se qualitativamente, e mesmo assim, foi observado decréscimo na substância principal e uma mudança na composição ao longo do tempo. A diminuição acentuada do gleenol, na embalagem de polietileno em relação às demais, é explicada pela maior troca de gases permitida pela embalagem de polietileno, assim como já discutido em calendário, que apresentou o mesmo comportamento. A composição química durante o armazenamento não muda e sim as quantidades de determinadas substâncias que podem até não ser mais detectadas ao longo dos meses, portanto é necessário o monitoramento ao longo do armazenamento, para que se tenha um produto final de qualidade.

SHALABY et al. (1988), estudaram o efeito do armazenamento de óleo essencial de *Mentha arvensis* L., verificaram diferenças na composição do óleo essencial ao longo do tempo.

De acordo com HUOPALAHTI et al. (1985) o total de compostos voláteis no aneto fresco, diminuiu drasticamente após a secagem, mesmo assim, as embalagens de vidro e sacos de papel, intensificaram o aroma e o sabor do produto após um ano de armazenamento.

SMALLFIELD et al. (1994) observaram que o tempo de armazenamento reduziu tanto o teor quanto a composição do óleo de coentro (*Coriandrum sativum* L.), havendo progressivo aumento nos teores de álcoois e redução dos teores de aldeídos.

## 5 CONCLUSÕES

A seguir, os capítulos 5.1 e 5.2 são referentes às conclusões de calêndula e carqueja, respectivamente.

### 5.1 CONCLUSÕES: Calêndula

- ✓ Isotermas: o melhor ajuste para calêndula nas três temperaturas avaliadas foi o modelo de Peleg, sendo que o modelo BET liner apresentou bom ajuste nas temperaturas de 45 e 60°C, e GAB nas temperaturas 30 e 60 °C.
- ✓ A umidade de equilíbrio decresceu com o aumento das temperaturas nos valores constantes de atividade de água.
- ✓ Os valores de difusividade efetiva calculado na secagem nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C com velocidade do ar de 1 m/s foram de  $2,18 \times 10^{-12}$ ,  $1,91 \times 10^{-11}$ ,  $1,09 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  respectivamente.
- ✓ A difusividade efetiva aumentou com o acréscimo das temperaturas.
- ✓ A energia de ativação obtida foi de 107 kJ/mol.
- ✓ O secador convectivo vertical, comparado com outros secadores, foi o melhor secador, quanto ao rendimento do óleo, em relação à estufa e o secado a gás nas três temperaturas.
- ✓ As três diferentes temperaturas de secagem testadas, 30, 45 e 60 °C, foram indiferentes para a calêndula, com relação ao rendimento do teor de óleo.

- ✓ As três embalagens mantiveram o teor de óleo ao longo de um ano de armazenamento, e nas três houve decréscimo da substância manjoritária, delta cadinene.
- ✓ A embalagem kraft, folha dupla de papel com revestimento de polipropileno tipo exportação, é a melhor opção para o armazenamento.

## 5.2 CONCLUSÕES: Carqueja

- ✓ Isotermas: o melhor ajuste para carqueja nas três temperaturas avaliadas foi o modelo de GAB, sendo que o modelo matemático Bet liner apresentou bom ajuste na temperaturas de 45°C.
- ✓ A umidade de equilíbrio decresceu com o aumento das temperaturas nos valores constantes de atividade de água.
- ✓ Os valores de difusividade efetiva calculado na secagem nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C com velocidade do ar de 1 m/s foram de  $2,26 \times 10^{-12}$ ,  $5,90 \times 10^{-12}$ ,  $1,93 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, respectivamente.
- ✓ A difusividade efetiva aumentou com o acréscimo das temperaturas.
- ✓ A energia de ativação foi de 58 kJ/mol.
- ✓ Não houve diferença significativa, entre os diferentes secadores: secador convectivo vertical, secador à gás e estufa. Todos mantiveram os teores de rendimento do óleo essencial.
- ✓ As temperaturas de secagem, 30, 45 e 60 °C, não diferiram estatisticamente entre si quanto ao rendimento do óleo, logo as três temperaturas podem ser utilizadas na secagem de carqueja.
- ✓ As embalagens de vidro e kraft mantiveram o teor de óleo ao longo de um ano de armazenamento, a embalagem de polietileno foi que a proporcionou maiores perdas no teor de óleo e nas três embalagens houve decréscimo da substância manjoritária.
- ✓ A embalagem kraft, folha dupla de papel com revestimento de polipropileno tipo exportação, é a melhor opção para o armazenamento.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS (1998). Medicamentos a partir de plantas medicinais no Brasil. Rio de Janeiro, R.J: 1998.132P.

ANDRADE, F. M. C., CASALI, V. W. D.(1999). Plantas medicinais e aromáticas: relação com o ambiente, colheita e metabolismo secundário. Viçosa: UFV – Departamento de Fitotecnia, 1999, 139p.

AMARAL, C. L., OLIVEIRA, J. E. Z., CASALI, V. W. D.(1999). Plantas medicinais e aromáticas: melhoramento genético. Viçosa: UFV – Departamento de Fitotecnia, 1999, 153p.

ALMEIDA, V. P., FIGUEIREDO-RIBEIRO, C. L. F.(1986). Análise enzimática e quimiotaxomina de duas variedades de *Ocimum nodicaule*. Revista Brasileira de Botânica, v.9, p.75-80, 1986.

ADAMS, R. B.(1995).Identification of essential oil componenets by gas chromatography/mass spectroscopy. Ilionois: Allured Publ. Corp., Carol Stream, 1995,468p.

AZEVEDO, J. L., ROITMAN, I., TRAVASSOS,L.R.(1988). Tratado de microbiologia. São Paulo:Manole, 1988, v.1, 186p.

ALONSO, L. F. T.(1998) Desenvolvimento de um aplicativo para o projeto de secadores industriais. Exame de qualificação para doutorado em Engenharia Agrícola - FEAGRI - UNICAMP. Campinas, 1998. 49 p.

AGUERRE, R. J., SUAREZ, C., VIOLLAZ, P. E.(1989). New BET type multi-layer sorption isotherms - Part II: Modelling water sorption in foods. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 22 (4), 192-195, 1989.

ARÉVALO-PINEDO, A., ZUNIGA, A. D. G., SANTOS, F. L. ARÉVALO, Z. D. S., ARÉVALO, R.P.(2004) Sorption isotherms experimental data mathematical models for Murici (*Bryrsonima sericea*). In: Drying 2004 – Proceedings of the 14 th International drying symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil. São Paulo, Brazil, 2004, v.A, p.634-639.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS – ASAE. (1991a). Moisture Measurement-Forages, 401. (ASAE Standards, S532.2).

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS – ASAE. (1991b). Moisture Measurement-Forages, 401. (ASAE Standards, D245.4).

BARROSO, G. M.(1991) Sistemática de angiospermas do Brasil. Viçosa, MG:Imprensa universitária da UFV, 1991, v.3, 326p.

- BAETA, E. C. M. A., CASALI, V. W. D., PIMENTA, D. S., SCIO, E.(1996). Variação sazonal de componentes químicos de plantas medicinais da família Labitae. In: SEMINÁRIO MINEIRO DE PLANTAS MEDICINAIS, 2, 1996, Lavras. Anais... Lavras: UFLA, 1996, p.20.
- BACCHI, E. M. Controle de qualidade de fitoterápicos.(1996). In: Plantas medicinais: arte e ciência., eds. DI STASI, L.C. Botucatu: UNESP, 1996. p.169-186.
- BALANDRIN, M.F., KLOCKER, J.A., WURTELE, E.S.(1985). Natural plant chemical-source of industrial and medicinal materials. Science,228, p.1154-1160,1985.
- BECKER, H. A., SALLANS, H. R.(1955). A study of internal moisture movement in the drying of the wheat kernel. Cereal Chemistry, St. Paul, v.32, n.3, p. 212-26, 1955.
- BORSATO, A. V., DONI-FILHO, L., AHRENS, D. C.(2003). Secagem da Camomila (*Chamomilla recutita* (L.) Raeuchert) sob diferentes temperaturas do ar. In: Simpósio Brasileiro de óleos essenciais, 2, Campinas, 180p. Campinas, IAC, p.26.
- BRAGA, N. P., CREMASCO, M. A., VALLE, R. C. C. R.(2004). Effects of fixed bed drying on the yield and composition of essencial oil from long pepper (*Piper hispidenervium* C.DC) leaves. In: Drying 2004 – Proceedings of the 14 th International drying symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil. São Paulo, Brazil, 2004, v.C, p.1906-1913.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. (2004) Secretária de vigilância sanitária. Resolução RDC n<sup>o</sup> 48 de 16/03/2004. Institui e normatiza o registro de medicamentos. Diário da União, 16/03/2004.
- BRÒVIA i PIJUAN, M. N., BROD, F. P. R., PARK, K. J. Estudio de secado de champiñón en conserva (*Agaricus bisporus*) utilizando un secador vertical. Alimentaria: Revista de Tecnologia e Higiene de los Alimentos, Madri, v.286, p.119-22, 1997.
- BRUNAUER, S., EMMET, T. H., TELLER, F.(1938). Adsorption of gases in multimolecular layer. In: G. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2, p.309-319.
- BLANCO, M. C. S. G., MING, L. C., MARQUES, M. O, BOVI, O.(2000). A Influência da temperatura de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de menta. Horticultura Brasileira, v.18, p.901-903, 2000, Suplemento.
- CASTRO, D. M.(1997). Caracterização Isozimática, da anatomia foliar, do óleo essencial e germinação de *Leonurus sibiricus* L. Viçosa, MG: UFV, 1998. 97p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)- Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- CARVALHO, L. M., CASALI, V. W. D.(1999). Plantas medicinais e aromáticas: relações com luz, estresse e insetos. Viçosa: UFV – Departamento de Fitotecnia, 1999, 148p.

CASTELLANI, D. C.(1997). Crescimento, anatomia e produção de ácido erúico em *Tropaeolum majus* L. Viçosa, MG: UFV, 1997. 108p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, 1997.

CABRAL, A. C. D., SOLER, R. M.(1978). Princípios termoplásticos utilizados na embalagem de alimentos. Bol. do Ital, v.55,1978,p.77-117.

CICOGNA JÚNIOR, O., MANCINI, B., JORGE NETO, J.(1987). Influência do tempo de destilação na composição quali e quantitativa de óleos essenciais. II- essências de cravo-da índia e capim limão. Revista de Ciências Farmacêuticas, v.8/9, p.173-181, 1986/1987.

COLLINS, H. C., BRAGA, G. L., BONATO, P. S.(1997). Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: UNICAMP, 1997. 279p.

CURT, W.A., ROY, R.C., POCS, R. (1993). Effect of date on the yield and quality of the essencial oil of peppermint. Can. J. Plant Sci., v. 73, n.228, p.815-824, 1993.

CRESPO, M.E., JIMENEZ, J., NAVARRO, C. Special methods for the essential oils of the genus *Thymus*.(1991). In: LINSKENS, H.F., JACKSON, J.F. (Eds.) Modern methods of plant analysis. New Series, v.12, Essential oils and waxes. Berlin:Springer-Verlag, p.41-62,1991.

CROTEAU, R.(1987). Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids. Chemical review., v. 87, p. 929-954, 1987.

CHINNAN, M.S. and BEAUCHAT, L.R. (1985). Sorption isotherms of whole cowpeas and flours, Lebensm - Wiss u. Tech. , 18, 83-88.

CHUNG, D.S., PFOST, H.B. (1967). Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Transactions of the ASAE, 10 (4), 149-157.

COSTA, C.C., CASALI, V.W.D., ANDRADE, N.J. (1999). Avaliação da droga *Vernonia polyanthes* L. – “assa-peixe” obtida a partir de dois métodos de secagem e em duas épocas de coleta. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, 2, 7-11.

CHARLES, D. J., SIMON, J.E.(1990). Comparison of extraction methods for the rapid determination of essential oil content and composition of basil. Journal of the American Society for Horticultural Science, v. 115, n.3, p. 458-462, 1990.

CRANK, J. (1975) The mathematics of diffusion. (2nd ed.). Oxford: Clarendon Press, 414.

CHAVES, J.B.P.(1993) Noções de microbiologia e conservação de alimentos. Viçosa, MG:UFV, 1993, 114P.

CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUNDAR, A.S.( 1981). (ed.) Advances in drying. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1981, p.73-102.

CRUZ, G. A.(1990). Desidratação de Alimentos. São Paulo, SP, 1990, 207p.

CRUZ, E.S., RASLAN, D.S., SOUZA-FILHO, J.D.(1997). Evaluation of ethanolic extract of *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker against plagues of stored grains. In: World congress on medicinal and aromatic plants for human welfare, 2, 1997. Mendoza. Abstracts...1997, p.19.

DALL' AGNOL, L., NASCIMENTO, T.S.R.S.(1998). Avaliação da qualidade microbiológica de plantas medicinais. In: SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL, 15, 1998, Águas de Lindóia. Anais... Águas de Lindóia, 1998. 227p.

DAUDIN, J.D.(1983). Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. In: Sciences des Aliments, [s.n.], 1983. v. 3, p.1-36.

DEANS, S.G., SVOBODA,K.P.(1992). Effect of drying on volatile oil and microflora of aromatic plants. *Acta Horticulturae*, n.306, p.450-452, 1992.

FACANALI, R., PIZZOLATO, M. SARAIVA, E.D., MORAES, L.A.S., FERRI,A.F., MARQUES, M.O.M. MING, L.C., MEIRELES, M.A.A.(2003). Influência da temperatura de secagem no rendimento e composição química do óleo essencial de *Ocimum selloi* Benth. In: Simpósio Brasileiro de óleos essenciais, 2, Campinas, 180p. Campinas, IAC, p.172.

FALKENBERG, M.B., SANTOS, R.I., SIMÕES, C.M.O . Introdução à análise de fitoquímica.(1999). In: Farmacognosia da planta ao medicamento. Eds. SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A, PETROVICK, P. R. Porto Alegre, Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS, Ed. UFSC, 1999. 821p.

FIGUEIREDO, R.O., MING, L. C., MACHADO, S.R., ANDRADE, R. M.C.(1996). Yield of essential oil and citral content in different parts of lemongrass leaves (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf.) Poaceae. *Acta Horticulturae.*, v.426, p. 555-559, 1996.

FIGUEIREDO, L.S., MARTINS, E.R., CASALI, V.W.D.(1999). Curva de secagem de inflorescência de *Artemísia* (*Tanacetum parthenium* Bern) influenciada pelo hipoclorito de sódio. In: Seminário Mineiro de Plantas Medicinais, 1995, Viçosa. Anais... Viçosa: UFV,1999, 174p.

FIGUEIRA, G.M., SILVA, F., PARK, K.J.(2004). Isotermas de desorção de *Artemísia* (*Artemísia annua*). In: Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 18, 2004, Manaus. Resumos...Manaus,AM, p.441, 2004.

FIGUEIRA, G.M., SILVA, F., MAGALHÃES, P.M., PARK, K.J.(2004). Determinação da cinética de secagem de duas espécies do gênero *Phyllanthus*. In: Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 18, 2004, Manaus. Resumos...Manaus,AM, p.262, 2004.

FIGUEIRA, G.M., SILVA, F., PARK, K.J., CORIA, P.A.(2004). Isotermas de sorção de espinaheira santa (*Maytenus ilicifolia* Mart. Ex. Reiss),33, São Pedro, SP, 2004, CD-Rom.

FIGUEIRA, G.M., SILVA, F., PARK, K.J., CORIA, P.A.(2004). Secagem de espinheira santa (*Maytenus ilicifolia* Mart. Ex. Reiss), Recife, PE, SP, 2004, CD-Rom.

FORNELL, A.(1979). Séchage de produits biologiques par l'air chaud - Calcul d'un séchoir, Tese de doutorado, ENSIA, 1979.

GÁL, S. (1975). Recent advances in techniques for determination of sorption isotherms. In: International Symposium, Glasgow: Academic Press Inc, 139-154.

GAL, S. (1972). Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. (ed.). Water Relations of foods. Londo and New York Applied Science Publishers.

GAVA, A.J.(1984). Princípios de tecnologia de alimentos. São Paulo, Nobel, 1984. 284p.

GONÇALVES, L. A .(2000). Os tricomas glandulares de *Ocimum selloi* Benth. (Lamiaceae) e o desenvolvimento da espécie em dois níveis de radiação solar. Viçosa, MG: UFV, 2000. 105p. Dissertação (Mestrado em Botânica)- Universidade Federal de Viçosa, 2000.

GAMBERINI, M.T., LAPA, A.J.(1994). Estudo da atividade hipotensora do extrato bruto aquoso e das frações semi-purificadas de *Baccharis trimera*. In: Simpósio de Plantas Mediciniais do Brasil, 13,1994. Fortaleza. Resumos...Fortaleza, UFCE, 1994.

GOTTLIEB, O.R., SALATINO, A .(1987). Função e evolução de óleos essenciais e de suas estruturas secretoras. Ciência e Cultura, v.39, n.8, p.707-716, 1987.

GUPTA,R. (1994). Basil (*Ocimum* spp.). G-15 Gene Banks for Medicinal & Aromatic Plants Newsletter, Brasília , n.5/6.p.1-3, 1994.

HAY, R. K. M. Physiology.(1993). IN: HAY, R.K.M., WATERMAN, P.G. Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production. Essex: Longman Group, 1993, p.23-46.

HALSEY, G. (1985). Physical adsorption on uniform surfaces. Journal of Chemical Physics, Woodbury, 16 (10),931-937.

HERTWING, V. I. F.(1986). Plantas aromáticas e medicinais: plantio, colheita, secagem e comercialização. São Paulo, SP:Ícone, 1986. 441p.

HUOPALAHTI, R., KESALAHTI, E., LINKO,R.R.(1985). Effect of hot air and freeze drying on the volatile compounds of dill (*Anethum graveolens* L.) herb. Journal of Agricultural Science, v.57, p.133, 1985.

ISO (1987). ISO 9000-9003.Quality maintenance system. International standards organization.

ISHAG, K. E., ELEGAMI, A.A .B.(1994). Insecticidal activity of *Pulicaria undulata* oil. Fitoterapia., v.LXV, n.1, p 82-83, 1994.

IGLESIAS, H.M., CHIRIFE, J.(1982). Handbook of food isotherm. Academic press, New York, p.170-175, 1982.

KAMADA, T.(1998). Plasticidade fenotípica da morfologia e do óleo essencial em acessos de manjeriço (*Ocimum* spp.). Viçosa, MG: UFV, 1998. 59p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)- Universidade Federal de Viçosa, 1998.

KADER, A.A. Post harvest quality of maintenance of fruit and vegetables in developing countries. In: Post harvest physiology and crop production, New York, p.455-470.

KARATHANOS, V.T., VILLALOBOS, G., SARAVACOS, G.D.(1990). Comparison of two methods of estimation of effective moisture diffusivity from drying data. Journal of food science,55,1,218-223,1990.

KAYS, S.S.J.(1991).Postharvest physiology of perishable plants products. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991, 532p.

KEEY, R.B.(1972). Drying: principles and practice. Oxford: Pergamon Press, 1972, 358 p.

KEEY, R.B.(1978). Introduction to industrial drying operations. Oxford: Pergamon Press, 1978.

KEEY, R.B.(1992). Heat transfer to particles. In: KEEY, R.B. Drying of loose and particulate materials. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992. cap.7, p.163-213.

KITIC, D., VIOLLAZ, P. E.(1984). Comparison of drying kinetic of soybeans in thin layer and fluidized beds. Journal of Food Technology, Oxford, v.19, n.4, p.399-408, 1984.

KING, C.J.(1984). Raates of Moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. Food Technology, 22: 165-175, 1968.

KOLLER, W.D., RAGHAVAN, B.(1995). Quality of dried herbs. In: World congress of food science and technology. Resumos...Budapest, Hungria,1995.

KOUHILA, M., BELGHIT, A., DAGUENET, M., BOUTALEB, B.C.(2001). Experimental determination of the sorption isotherms of mint (*Mentha viridis*), sage (*Salvia officinalis*) and verbena (*Lippia citriodora*). Journal of food engineering, 47,2001,p.281-287.

KOUHILA, M., BELGHIT, A., DAGUENET, M. Approche expérimentale des isotherms de sorption de la menthe en vue d'un séchage par énergie solaire. Revue des énergies renouvelables,2,1,61-68.

YAHYA, M., OTHMAN, M.Y., SOPIAN, K., DAUD, W.R.W., YATIM,B.(2004). Quality of pegaga leaf dried in a solar assisted dehumidification drying system. In: Drying 2004 –

Proceedings of the 14 th International drying symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil. São Paulo, Brazil, 2004, v.B, p.1049-1054.

LABUZA, T. P. (1968). Sorption Phenomena in foods. Food Technol., 22(3), 263-272.

LABUZA, T.P., SIMON, I.B.(1970). Surface tension effects during dehydration. Air drying of apple slices. In: Food technology, v.24, p.712-715,1970.

LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases in a plane surfaces of glass, mica and platinum. In: J. Am. Chem. Soc., [s.n.], 46, 1361-1403.

LANGENHEIM, J.H.(1994). Higher plant terpenoids:a phytocentric overview of their ecological roles. Journal of chemistry ecology, v.20, 6. p.1223-1269, 1994.

LAWRENCE, B.M.(1992). Chemical componentes of labiatae oils and their explotation. In: Harley, R.M.; REYNOLDS, T. Advances in labiatae science. Kew: Royal Botanic Gardens, 1992. P.399-436.

LEWIS, W. K. (1921). The rate drying of solid material. J. Ind. Eng. Chem., 13 (5), 427-432.

LI, Y., CRAKER, L.E.(1996). Effect of light level on essential oil production of sage (*Salvia officinalis*) and thyme (*Thymus vulgaris*). Acta Horticulturae., v. 426, p. 419-421, 1996.

LOPES, R.C.(1997). Caracterização isozimática, divergência genética e produção de óleo essencial em acessos de *Polygonum punctatum* Ell. Viçosa-MG:UFV, 1997. 91p. Dissertação (Mestrado em genética e melhoramento)- Universidade Federal de Viçosa, 1997.

LOMAURO, C.J., BAKSHI, A.S., LABUZA, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. Lebensm. - Wiss. u.- Technol. [s.n.], 18 (2), 111-117.

LONCIN, M., BIMBENET, J., LENGES, L. (1968). Influence of the activity of water on the spoilage of foodstuffs. J. Food Technol., 3, 131.

MANCINI, B.(1984). Influência do tempo de destilação na composição quali e quantitativa de óleos essenciais. I – essência de hortelã do Brasil. Revista de Ciências Farmacêuticas, v.6, p.1-7, 1984.

MANN, J.(1987). Secondary metabolism. 2 ed. Oxford: Clarendon, 1987. 374p.

MARTINS, E.R.(1996). Morfologia interna e externa, caracterização isozimática e óleo essencial de *Ocimum selloi* Benth. Viçosa-MG:UFV, 1996. 97p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, 1996.

MARTINS, E.R., FIGUEIREDO, L.S., CASALI, V.W.D.(1999). Secagem de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L. L.) e menta (*Mentha x villosa*) em câmara com desumidificador. In: Seminário Mineiro de Plantas Mediciniais, 1995, Viçosa. Anais... Viçosa: UFV,1999, 174p.

MARTINS, E.R., CASTRO, D. M., CASTELLANI, D. C., DIAS, J. E.(1994). Plantas medicinais. Viçosa, MG:UFV, 1994. 220p.

MARTINS, P.M., MELO, E.C., CORRÊA, P.C., BARBOSA, L.C. A, SANTOS, R.H.S.(2000). Influência da temperatura e velocidade do ar de secagem no teor e composição do óleo essencial de capim-limão. Horticultura Brasileira, v.18, p.911-913, 2000, Suplemento.

MARTINS, G. N., SILVA, F. ,SILVA, R.F., PARK, K.J., MAGALHÃES, P.M.(2004). Superação de dormência em sementes de *Chenopodium ambrosoides* L. In: Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 18, 2004, Manaus. Resumos...Manaus,AM, p.524, 2004.

MARTINS, G. N., SILVA, F. ,SILVA, R.F., PARK, K.J., MAGALHÃES, P.M.(2004). Efeito de tratamentos pré-germinativos em sementes de *Chenopodium ambrosoides* L. In: Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 18, 2004, Manaus. Resumos...Manaus,AM, p.294, 2004.

MARTINS, P.M.(2000). Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim limão (*Cymbopogon citratus* (D.C) Stapf). Viçosa, MG:UFV, 2000.78P. Dissertação (Mestrado em engenharia agrícola), UFV, 2000.

MARTINAZZO, A.P., CARDOZO JR. E.L., MELO, E.C., CARVALHO, R.T.(2003). Influência da secagem no rendimento do óleo essencial de *Mentha arvensis* L. L.. In: Simpósio Brasileiro de óleos essenciais, 2, Campinas, 180p. Campinas, IAC, p.22.

MATOS, J. K. A .(1996). Plantas medicinais: aspectos agronômicos. Brasília, DF: 1996, 51p.

MANO, E.B.(1985). Introdução a polímeros. SP.E.Blucher, 1985,p.111-120.

MAGALHÃES, P.M.(1997). O caminho medicinal da plantas: aspectos sobre o cultivo. Campinas, SP, 1997, 120p.

MAROULIS, Z.B., TSAMI, E., MARINOS-KOURIS, D., SARAVACOS, G.D.(1988). Application of the Gab model of the moisture sorption isotherms for dried fruits. In: Journal of food science, 1988, v.7, 1, p.63-78.

MELO, J.T., CRUZEIRO, R.L. A .MACEDO, J.A .B., OLIVEIRA, M.G., TEXEIRA, J.B.P., BERALDO, A .F.C.A ., CASTRO, O .F.(2000). Avaliação dos níveis de contaminação microbiológica ambiental das diversas áreas de produção do laboratório de fitoterápicos, do programa de plantas medicinais da Universidade Federal de Juiz de Fora. Revista Brasileira de Plantas Medicinais, v.2, n.2, p.45-50, 2000.

MENON, A. S., MUJUMDAR, A. S.(1987). Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. Handbook of Industrial Drying. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. cap. 9, p. 295-326.

MING, L.C. (1994).Estudo e pesquisa de plantas medicinais na agronomia. Horticultura brasileira, 12,p.3-9,1994.

MIDIO, A.F., MARTINS, D.I.(2000). Toxicologia de alimentos. São Paulo: Varela, 2000, 295p.

Mc GUINNESS, J.D.(1986). Migration from packaging material a need for more fundamental information. Food Add. Contaminant, v.3, p. 103-112, 1986.

MOHSENIN, N.(1986). Physical properties of plant and animal materials. Gordon and Breach, London,1986.

MULLER, J.,REISINGER, G., KISGEE, J., KOTTA, E., TESIC, M., MUHLBAUER, W. Development of a greenhouse – solar dryer of medicinal plants and herbs. SD

MULLER, J., KOLL-WEBER, M., KRAUS, W.(1992). Effects of drying on the essential oil of *Salvia officinalis*. In: Annual Congress on Medicinal Plant Research, 40, 1992. Abstract of short lectures and poster presentations, New York:Thime, 1992, p.104.

MULLER, J.,MUHLBAUER, W.(1990). Effects of drying on the essential oil of *Chamomilla recutita*. In: International joint symposium of :Gesellschaft fur arzneipflanzenforschung, American society of phamacognosy, association Française pour l'Enseignement et la recherché en pharmagognosie, phytochemical society of Europe, 1990. Short reports of short lectures and poster presentation, Bonn: (SD), 1990, P.55.

NASCIMENTO, V.E., SILVA, F.G., PINTO, J.E.B., SALES, J.F, MOL,D.J., BERTOLUCCI, S.K.V.(2003). Influência do processamento pós colheita no teor de óleo essencial de carqueja. In: Simpósio Brasileiro de óleos essenciais, 2, Campinas, 180p. Campinas, IAC, p.17.

NYKANEN, L., NYKANEN, I.(1987). The effect of drying on the composition of the essential oil of some Labiatae herbs cultivated in Finland. Flavour Science and Tecnology, p.83-88,1987.

OLIVEIRA, J. E. Z.(1997). Variabilidade isozimática e do teor de óleo essencial em acessos de *Bidens pilosa* L. Viçosa-MG:UFV, 1997. 72p. Dissertação (Mestrado em genética e melhoramento)-Universidade Federal de Viçosa, 1997.

OLIVEIRA, R.A.(2003) Ilustração do protótipo do extrator de óleo essencial. Campinas, Unicamp, 2003.

PAN, Y.K., LI, Z.Y., MUJUMDAR, A.S., KUDRA, T.(1997). Drying of a root crop in vibro-fluidized beds. In: Drying Technology. NEW YORK: Marcel Dekker, Inc. v. 15, n. 1, p. 225-223, 1997.

PAINE, F.A., PAINE, H.I.(1983). Handbook of food packaging. Glasgow, Leonard Hill, 1983, 349p.

PARK, K. J. (1987). Estudo comparativo do coeficiente de difusão sem e com encolhimento durante a secagem. Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos.. 54p. (Tese, Livre Docência em Fenômenos de Transporte).

PARK, K.J.(1998). Apostila de secagem. [http:// secagem.agr.unicamp.br/papers/apostesec.zip](http://secagem.agr.unicamp.br/papers/apostesec.zip), Campinas, 1998.

PARK, K. J., NOGUEIRA, R. I. (1992). Modelos para ajuste de isotermas de sorção de alimentos. Engenharia Rural, 3(1), 180-186.

PARK, K. J., VOHNIKOVA, Z., BROD, F. P. R. (2002). Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.), Journal of Food Engineering, 51,193-199.

PAAKKONEN, K., MALSMITEN, T., HYVONEN, L.(1989). Effects of drying method, parking and storage temperatura and time on the quality of dil (*Anethum graveolens*). Journal of Food Science, v.54, p.1485-1487, 1989.

PELEG, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. Journal of Food Processing Engineering, Connecticut-USA, 16 (1), 21-37.

PETROV, V.(1979). Bulgária: a tradição vence o tempo. O correio da UNESCO, v. 7, n.9, p.39-41, 1979.

PIZZOLATO, M., DAVID, E.F.S., FACANALI, R., MING, L.C., MARQUES, M.O.M., FERRI, A.F.(2003). Influência da temperatura de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de *Piper aduncum* L. In: Simpósio Brasileiro de óleos essenciais, 2, Campinas, 180p. Campinas, IAC, p.97.

RAINA, B.L., AGARWAL, S.G., BHATIA, A.K., GAUR, G.S.(1996). Changes in pigments and volatiles of saffron (*Crocus sativum* L.) during processing and storage. Journal Science Food Agriculturae , v.71, p.27-32, 1996.

REHDER, V. L. G., SARTORATTO, A., MAGALHÃES, P.M., FIQUEIRA, G.M., MONTANARI JÚNIOR, I., LOURENÇO, C.(1998). Variação fenológica do teor de cumarina em *Mikania laevigata* Schultz Bip., ex Baker.In: WORKSHOP DE PLANTAS MEDICINAIS DE BOTUCATU, 3, 1998, BOTUCATU, SP. Anais... Botucatu, SP: UNESP, 1998, p.26.

RIZVI, S. S. H. (1986).Thermodynamic properties of food in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (ed.) Engineering Properties of food. New York. Marcel Dekker, 4, 133-124.

ROBBERS, J.E., SPLEDIE, M.K., TYLER, V.E.(1996). Pharmacognosy and pharmacobiotechnology. Baltimore: William e Wilkins, 1996.

RUDLOFF, E.V.(1974). Gás-liquid chromatography of terpenes. In:GIDDINGS, J.C., KELLER, R.A. (Eds.) Advances in chromatography. New York: Marcell Dekker, Inc., 1974. p.173-229. v.10.

SÁ, M.F. A (1992)..Estudo anatômico e ensaios fitoquímicos de *Baccharis myriocephala* D.L. carqueja. Rio de Janeiro:UFRJ, 1992, 91P. Dissertação (Mestrado em Botânica) – UFRJ, 1992.

SARAVACOS, G. D.; CHARM, S. G.(1962). A study of the mechanism of fruit and vegetable dehydration. Food Technol., 16: 78-81, 1962.

SANTOS, R.I.(1999). Metabolismo básico de origem dos metabólitos secundários. In: Farmacognosia da planta ao medicamento. Eds. SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A, PETROVICK, P. R. Porto Alegre, Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS, Ed. UFSC, 1999. 821p.

SCHEFFER, M.C. (1991). Estudo de aspectos agronômicos das plantas medicinais selecionadas pela fitoterapia do SUS-PR/CEMEPAR. Informa, 10, 29-31.

SHALABY, A.S., EL-GAMASY, A.M., EL-GENGAIHI, S.E., KHATTAB, M.D. Post harvest studies on herb and oil of *Mentha arvensis* L. Egypt. J. Hort., v.15, n.2, p.213-224, 1988.

SANKAT, C.K., MAHARAJ, V.(1996). Shelf life of the green herb ‘shado beni’ (*Eryngium foetidum* L.) stored under refrigerated conditions. Postharvest Biology and Technology, v. 7, p. 109-118, 1996.

SILVA, J.S, AFONSO, A.D.L., GUIMARÃES, A.C.(1995). Estudo dos métodos de secagem. In:Pré Processamento de produtos agrícolas. Juiz de Fora, MG, Instituto Maria, 1995, p.105-143.

SILVA, F., PARK, K.J., MAGALHÃES, P.M., POZITANO, M.(2004). Determination of drying and desorption isotherms parameters in carque (*Baccharis genistelloides* var. *trimer* (Less). *Baker* L.). In: International Symposium breeding research on medicinal and aromatic plant, and latin american symposium on the production of medicinal and aromatic plants and condiments. Campinas, São Paulo, 2004, p.A03-110.

SILVA, F., PARK, K.J., MAGALHÃES, P.M., POZITANO, M.(2004). Desorption isotherms of *Calêndula officinalis* L. In: Drying 2004 – Proceedings of the 14 th International drying symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil. São Paulo, Brazil, 2004, v.C, p.1569-1576.

SILVA, F., CASALI, V.W.D., LIMA, R. R. ANDRADE, N.J.(1999). Qualidade pós colheita de *Achillea millefolium* L., *Origanum vulgare* L. e *Petroselinum crispum* (miller) A.W.Hill em três embalagens. Revista Brasileira de plantas medicinais, v.2, n.1, p. 37-41, 1999.

SILVA, F., CASALI, V.W.D.(2000). Plantas medicinais e aromáticas: Pós-colheita e óleos essenciais. Dept. de Fitotecnia, UFV, 2. Ed., 2000, 153p.

SILVA, F., CASALI, V.W.D., LIMA, R. R. ANDRADE, N.J.(1999). Qualidade pós colheita de *Achillea millefolium* L., *Origanum vulgare* L. e *Petroselinum crispum* (miller) A.W.Hill em três embalagens. Revista Brasileira de plantas medicinais, v.2, n.1, p. 37-41, 1999.

SILVA, F., CASALI, V.W.D., MACEDO, J.A.B. (1998). Armazenamento pós colheita de orégano (*Origanum vulgari* L.) e salsa (*Petroselinum sativum* L.) em embalagem de vidro. In: WORKSHOP DE PLANTAS MEDICINAIS DE BOTUCATU, 3, *Anais...* Botucatu, SP: UNESP, 25.

SILVA, F., COSTA, C.C., CASALI, V.W.D., ANDRADE, N. J.(1999). Manejo pós colheita, secagem e qualidade do manjeriço (*Ocimum basilicum* L.). In: Seminário Mineiro de Plantas Medicinais, 1, 1995, Viçosa, MG. *Anais...* Viçosa, MG, 1999, p.161.

SIMÕES, C. M. O., SPITZER, V.(1999). Óleos voláteis. In: Farmacognosia da planta ao medicamento. Eds. SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A, PETROVICK, P. R. Porto Alegre, Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS, Ed. Da UFSC, 1999. 821p.

SIMÕES, C. M. O., SPITZER, V.(1999). Óleos voláteis. In: Farmacognosia da planta ao medicamento. Eds. SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A, PETROVICK, P. R. Porto Alegre, Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS, Ed. Da UFSC, 1999. 821p.

SIQUEIRA, J.M., SILVA, M.F., RESENDE, U.M., CASTRO, M.S.A(1994). Plantas medicinais comercializadas pelos raizeiros em Campo Grande/MS. In: Simpósio de planta medicinais do Brasil, 13. Fortaleza. Resumos...1994, p.7.

SIANI, A.C.(2003). Desenvolvimento Tecnológico de Fitoterápicos – Plataforma metodológica. Rio de Janeiro:Scriptorio, 2003, 97p.

SHERWOOD, T.K.(1929b). The drying of solids: Part industrial and engineering chemistry, 21, 10,976-980, 1929b.

SHERWOOD, T.K.(1929a). The drying of solids: Part industrial and engineering chemistry, 21, 1,12-16, 1929a.

SCHUMAU, G., KUBECZKA, K.H.(1985). The influence of isolation conditions on the composition of essential oils containing linalool and linalyl acetate. In: BAERHEIM SVENDSEN, A ., SCHEFFER, J.J.C. (eds). Essential oils and aromatic plants. Dordrecht:Nijhoff/Dr.Junk, p.127-134, 1985.

STATISTICA for Windows 5.0. (1995). Computer program manual. Tulsa, OK: StatSoft Inc.

SMALLFIELD, B.M., PERRY, N. B., BEAUREGARD, D.A., FOSTER, L.M., DODDS, K.G.(1994). Effects of postharvest treatments on yield and composition of coriander herb oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.42, p.354-359, 1994.

STRUMILLO, C.: KUDRA, T.(1986). Drying: principles applications and design. 1ed., Gordon and Breach Science Publishers, 1986, 448p.

TAIZ, L., ZEIGER, E.(1998). Plant physiology. 2 ed. Sinauer Associates, Inc., Publishers, Sunderland, Massachusetts, 1998, 792p.

TESKE,M., TRENTINI, A.M. Herbarium(2001). Compêndio de fitoterapia, 4<sup>a</sup> edição, 2001,317p.

TOUPIN, C.J., Le MAUGER, M., MCGREGOR, J.R.(1983). The evaluation of BET constants from sorption isotherms data. In: Lebensm.-Wiss. u.- Technol. [s.n.], 1983. v. 16, n. 3, p. 153-156.

VACCAREZZA, L. M., LOMBARDI, J. L., CHIRIFE, J. (1974). Kinetics of moisture movement during air drying of sugar beet root. J. Food Technol., 9, 317-327.

Van der BERG, C. (1984). Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: MCKENNA, B.M. (ed.). Engineering and Food. London: Elsevier Applied Science,1,311-321.

VERLET, N.(1993). Overview of the essential oils economy. Acta Horticulturae., v. 333, p. 65-67, 1993.

VÉLEZ-RUIZ, J.F., CARRERA, M.E.L., RAMÍREZ, R.C.M.(2004). Air drying of three aroma herbas (basil, dill, and. In: Drying 2004 – Proceedings of the 14 th International drying symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil. São Paulo, Brazil, 2004, v.C, p.1906-1913.

XAVIER,A.A. et al. (1967). Effect of an extract of *Baccharis genistelloides* var. *trimera* (Less). Baker on the glucose level of the blood. C.R.Sciences Soc. Biol. Fil. 161 (4): 972-974.

WANG, N., BRENNAN, J.G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. Journal of Food Engineering, Oxford,,14,,269-287.

WATERMAN, P.G.(1993). The chemistry of volatile oils. In: HAY, R.K.M., WATERMAN, P.G. eds. Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production. Harlow:longman Scientific, Tchnical, 1993. 185p.

WEBER, E.A.(1995). Armazenagem Agrícola, Porto Alegre: Kleper Weber Industrial, 1995. 400 p.

WESTMAN, W.E., PANETTO, F.O., STANLEY, T.D.(1975). Ecological studies on reproduction and establishment of the woody weed, groundsel bush (*Baccharis halimifolia*, Asteraceae). Australian Journal Agricultural research, v.26,5, p.855-870,1975.

WHO.(1992). Quality control methods for medicinal plant materials. WHO/PHAM/92.559., 1992.

WINK, M.(1990). Physiology of secondary product formation in plants. In: CHARLWOOD, B.V.; RHODES, M.J.C. Secondary products from plant tissue culture. Oxford: Clarendon, 1990.

A erva de santa maria, *Chenopodium ambrosioides*, foi sugerida como matéria-prima neste estudo, no entanto, houve muita dificuldade do cultivo desta espécie, já no primeiro passo, que foram as semente, como justificado neste apêndice.

Visando auxiliar nas pesquisas futuras optou-se por colocar os dados coletados desta espécie, neste apêndice.

**Espécie estudada : *Chenopodium ambrosioides* L.**



***Histórico***

A erva de santa maria pode ser perene ou anual, ocorre na América Central e do Sul e é espontânea também nos Estados Unidos, sendo cultivada em muitos países das regiões tropical e subtropical. Nos meados do século XVIII, quando na Europa começaram a cultivá-la, só havia referências as suas propriedades digestivas. Na Espanha, recebeu nomes de Erva-dos-leprosos e Anserina-vermífuga, provavelmente em função de algum uso depurativo e antisséptico. Contam os historiadores que os índios da América já usavam como vermífugo, antes da descoberta do Novo Mundo.

Nomes populares: ambrisina, mentruz, erva-formigueira, mastruço, mastruz, mastruz, mata-cobra, canudo, erva-pomba-rota, erva-santa, ambrósia e quenopódio.

O interesse econômico pela erva de santa maria está nas sumidades floridas, onde se consegue maior teor de ascaridol, quase 90% do seu teor de óleo essencial. Este componente é

um potente anti-helmíntico utilizado no combate de áscaris e tênias. É uma das espécies que consta da lista do IBAMA no seu volume de controle de exportações.

### ***Aspectos de cultivo e composição química***

Multiplica-se por sementes e dissemina-se facilmente, sendo encontrada nos mais diversos tipos de solo e clima. Não existem relatos de cultivos no Brasil, o que se observa no mercado é produto do extrativismo e da coleta.

O maior componente do óleo essencial de plantas em geral são os monoterpenos. São identificados em plantas superiores tendo como atividade principal a inibição de microorganismos, através de constituintes químicos específicos. Em particular, no caso de *C. ambrosioides* a substância química de interesse econômico é o ascaridol e segundo alguns autores, o seu conteúdo aumenta de acordo com o processo de secagem utilizado, ou seja, plantas secas tendem a ter uma concentração de ascaridol maior do que aquelas consideradas frescas.

O ascaridol é utilizado como nematicida e como anti-malárico, tendo seu uso terapêutico reconhecido.

O conteúdo de ascaridol na planta é variável de acordo com o estágio de desenvolvimento e época de plantio, bem como as condições climáticas e de enriquecimento do solo.

Nos ensaios da atividade fungitóxica in vitro, o óleo essencial de *Chenopodium ambrosioides* frente aos dermatofitós *Trichophyton rubrum* e *Microsporum gypseum* obtiveram resultados positivos. Estudos da atividade antimalárica de ascaridol, demonstrou-se que este composto é potente inibidor do crescimento de *Plasmodium falciparum*. Em pesquisa, verificou-se que o peróxido presente na molécula de ascaridol é essencial a ação antimalárica.

### ***Obtenção da matéria prima***

A erva de santa maria por ser espécie espontânea, requer adaptação ao seu sistema de cultivo. Inicialmente a espécie foi coletada no Sítio São José, na cidade de Laranjal Paulista/SP, por ocorrer em abundância nesta região.

As sementes coletadas foram submetidas ao teste padrão de germinação.

Foram montados quatro ensaios de germinação em caixa gerbox, com fundo coberto com papel mata-borão, umidecido com água destilada. Em cada ensaio utilizou-se 0,05g de semente. Em seguidas foram deixadas no germinador a 25°C com 12 horas de luz e 12 horas de escuro, por dois meses. O teste foi realizado no CPQBA.

O resultado do teste de germinação indicou que as sementes não estavam aptas ao plantio, ou seja, no teste não houve germinação de nenhuma semente, mesmo dentro das repetições.

Sendo as sementes provenientes de plantas espontâneas, optou-se em coletar sementes da coleção didática do CPQBA, por estar a espécie naquele local há vários anos, onde, provavelmente já existia a adaptação às condições climáticas da região.

As sementes foram semeadas em tubetes e deixadas na casa de vegetação, com sistema de irrigação automático. Foram preparados tubetes (tubos plásticos) com substrato composto de terra, areia e esterco na proporção de 2:1:1. As sementes foram colocadas nos substratos e levemente comprimidas, recebendo irrigação logo em seguida.

A germinação foi uniforme, melhor do que o esperado, fez-se então o desbaste das mudas, as quais permaneceram em estufa por dois meses.

Houve perda de 20% das mudas, devido à contaminação de algumas mudas por fungos. As mudas com idoneidade fitossanitária foram ao campo no dia 01 de março/2002.

Foram a campo aproximadamente 1000 mudas no espaçamento de 0,50 x 0,50m, recebendo irrigação por asperção diariamente.

Abaixo, fotos do campo de produção.



*Campo de produção de Santa Maria*



*Detalhe de uma planta de Santa Maria.*

### ***Resultados e Discussões***

Verificou-se através do teste preliminar a dificuldade de cultivo da erva de santa maria, por se tratar de uma espécie espontânea. Foram realizadas algumas tentativas de propagação diretamente no campo, mas mesmo desta forma, os resultados foram de total ausência de germinação. Tal dado torna-se interessante no cultivo desta espécie, uma vez que, a encontramos na natureza com facilidade. Neste caso, seria de interesse agrônomico o trabalho de melhoramento e de técnicas apropriadas a esta espécie e, caso o cultivo seja necessário, a melhor opção é coletar sementes de plantas adaptadas a região onde será realizado o plantio.

Aparentemente, na planta adulta as sementes amadurecem de forma desuniforme, o que dificulta a coleta e conseqüentemente a sua utilização no cultivo.

MARTINS et al. (2004), observaram que sementes recém colhidas apresentaram severa dormência pós-colheita, sendo a germinação e o vigor destas sementes de 0%, o que pode ocasionar sérias perdas aos produtores, pois a germinação é extremamente lenta e desuniforme, quando estas sementes não passam por algum tratamento pré- germinativo.

MARTINS et al. (2004), avaliaram o efeito dos tratamentos pré-germinativos em sementes de santa maria que foram submetidas aos tratamentos de imersão em água destilada por 12, 24 e 48 horas e embebição em nitrato de potássio (0,2 e 0,5%). Os resultados demonstraram que os tratamentos pré-germinativos promoveram a germinação e melhoraram o vigor das sementes, com exceção da embebição com nitrato de potássio a 0,5%.Entretanto, o

tratamento de imersão em água destilada por 24 horas foi o melhor método na superação da dormência das sementes de santa maria, apresentando 72% de germinação, quando comparado com a testemunha que apresentou 26% de germinação.

Diante das dificuldades no cultivo desta espécie e estando as demais plantas em estágio avançado de produção, optou-se por trabalhar com as outras duas espécies e somente testar as condições de cultivo para que, em próximos trabalhos, algo possa ser sugerido.

## COMENTÁRIOS ADICIONAIS

### ➤ **Dificuldades**

As dificuldades encontradas no decorrer do trabalho mostram que a pesquisa com plantas medicinais requer diversos profissionais.

Durante a colheita da calêndula as dificuldades foram operacionais, devido à falta de equipamento específico na colheita, demandando muita mão de obra, o que indica a necessidade de pesquisas na área de equipamentos agrícolas.

A erva de santa maria, por ser espontânea, como comentado no apêndice, necessita de mais trabalhos agrônômicos, para que, possa ser cultivada e posteriormente ser avaliada nos processos de secagem e armazenamento.

No processo de extração de óleo, o equipamento utilizado foi todo construído em vidro, o que faz com que o reparo do equipamento seja constante, além do que, existe grande variação no processo, fazendo com que uma extração tenha que ser repetida por muitas vezes, indicando a necessidade da construção do equipamento em aço inoxidável.

### ➤ **Encerramento e sugestões aos trabalhos futuros**

Todas as etapas do trabalho foram desenvolvidas a contento, com exceção do cultivo da erva de santa maria, como comentado anteriormente.

Muitos resultados das pesquisas e dos estudos deste trabalho mereceram publicações e discussões em congressos nacionais e internacionais, inclusive sendo apresentado de forma oral durante evento da área de plantas medicinais, o que agrega valor ao trabalho e possibilita o intercâmbio de informações e idéias de diversos profissionais de diferentes áreas.

As sugestões aos trabalhos futuros, são associar as análises de extração do óleo e os demais tratamentos à análise sensorial. Principalmente em trabalhos de armazenamento, pois a coloração e a intensidade do aroma são modificados.

**Resultados das análises estatísticas de Calêndula.**

Análise de variância dos teores do óleo de calêndula, nas diferentes temperatura e secadores.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Secador	2	0,0247094	0,0123547	26,58	0,000
Temperatura	2	0,0016709	0,0008354	1,80	0,183
Erro	31	0,0144069	0,0004647		
Total	35	0,0407872			

$$s=0,0215578 \quad R^2=64,68\%$$

Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos diferentes secadores.

Secadores	Média	Desvio Padrão
SCV	0,10575	0,03287
EST	0,05133	0,01763
SG	0,04908	0,00838

Análise de variância dos teores de óleo de calêndula em secador a gás e estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,000030	0,000030	0,16	0,694
Erro	22	0,004194	0,000191		
Total	23	0,004224			

Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador convectivo vertical em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Média	Desvio Padrão
30	0,12250	0,00957
45	0,11750	0,01258
60	0,07725	0,04550

Análise de variância das diferentes temperaturas de secagem da calêndula no secador convectivo vertical.

FV	G.L.	SQ	QM	F
SCV 30°C	2	0,004924	3,18	0,090
SCV 45°C	9	0,006961	0,000773	
SCV 60°C	11	0,011884		

Valores médios dos teores de óleo de calêndula na estufa em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Média	Desvio Padrão
30	0,028250	0,002062
45	0,058750	0,001500
60	0,067000	0,004761

Análise de variância das diferentes temperaturas na estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Temperatura	2	0,0033332	0,0016666	171,42	0,000
Erro	9	0,0000875	0,0000097		
Total	11	0,0034207			

s= 0,003118 R<sup>2</sup>=97,44%

Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Média	Desvio Padrão
30	0,039250	0,000957
45	0,058750	0,001500
60	0,049250	0,000957

Valores médios dos teores de óleo de calêndula nos três secadores nas suas melhores temperaturas.

Secadores	Média	Desvio Padrão
SCV 30°C	0,12250	0,00957
EST 60°C	0,06700	0,00476
SG 45°C	0,05875	0,00150

Análise de variância do tipos de secadores com suas melhores temperaturas.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	2	0,0096165	0,0048083	123,73	0,000
Erro	9	0,0003498	0,0000389		
Total	11	0,0099663			

s = 0,006234 R-quadrado = 96,49%

Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás e em estufa, em diferentes embalagens.

Secadores	Média	Desvio Padrão
EST	0,026417	0,007237
SG	0,032024	0,010765

Análise de variância dos dois tipos de secadores nas diferentes embalagens.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,0003301	0,0003301	3,92	0,055
Erro	40	0,0033652	0,0000841		
Total	41	0,0036953			

Valores médios dos teores de óleo de calêndula na estufa em diferentes embalagens.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,029821	0,000476
Kraft	0,029679	0,000612
Polietileno	0,019750	0,009284

Análise de variância dos teores de óleo de calêndula em estufa em diferentes embalagens.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	2	0,0018670	0,0009335	32,26	0,000
Erro	81	0,0023435	0,0000289		
Total	83	0,0042104			

s = 0,005379 R-quadrado = 94,34%

Valores médios dos teores de óleo de calêndula na estufa na embalagens Kraft e vidro.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,029821	0,000476
Kraft	0,029679	0,000612

-----+-----+-----+-----  
 (-----\*-----) Vidro  
 (-----\*-----) Kraft  
 -----+-----+-----+-----  
 0,02960 0,02976 0,02992

Análise de variância das embalagens, vidro e Kraft na estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,0000003	0,0000003	0,95	0,334
Erro	54	0,0000162	0,0000003		
Total	55	0,0000165			

Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás em diferentes embalagens.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,031036	0,006455
Kraft	0,038107	0,003624
Polietileno	0,026929	0,014934

-----+-----+-----+-----  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----  
 0,0250 0,0300 0,0350 0,0400

Análise de variância das embalagens no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	2	0,0017905	0,0008952	9,67	0,000
Erro	81	0,0075015	0,0000926		
Total	83	0,0092920			

Análise de variância entre as embalagens de vidro e Kraft no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,0007001	0,0007001	25,55	0,000
Erro	54	0,0014796	0,0000274		
Total	55	0,0021797			

s = 0,005235 R-quadrado = 92,12%

Análise de variância entre as embalagens de vidro e polietileno no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,000236	0,000236	1,78	0,187
Erro	54	0,007147	0,000132		
Total	55	0,007383			

s = 0,01150 R-quadrado = 93,20%

Análise de variância entre as embalagens Kraft e polietileno no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,001749	0,001749	14,82	0,000
Erro	54	0,006377	0,000118		
Total	55	0,008126			

s = 0,01087 R-quadrado = 91,53%

Valores médios dos teores de óleo de calêndula no secador a gás e em estufa na sua melhor embalagem.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	0,029821	0,000476
SG	0,038037	0,003674

Análise de variância dos teores de óleo de calêndula no secador a gás e em estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	1	0,0009278	0,0009278	137,71	0,000
Erro	53	0,0003571	0,0000067		
Total	54	0,0012848			

Análise de variância entre as embalagens na estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fonte	2	0,0026887	0,0013443	68,18	0,000
Erro	153	0,0030168	0,0000197		
Total	155	0,0057054			

s = 0,004440 R-quadrado = 97,12%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de vidro.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	232,462	232,462	313,53	0,000
Erro	40	29,657	0,741		
Total	41	262,119			

s = 0,8611 R-quadrado = 88,69%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de Kraft.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	118,84	118,84	63,48	0,000
Erro	40	74,89	1,87		
Total	41	193,73			

s = 1,368 R-quadrado = 61,34%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de polietileno.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	198,47	198,47	47,42	0,000
Erro	40	167,42	4,19		
Total	41	365,89			

s = 2,046 R-quadrado = 54,24%

Valores médios da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	13,131	1,064
Kraft	11,755	1,796
Polietileno	11,646	2,180

-----+-----+-----+-----+-----  
 (-----\*-----) (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----+-----  
 11,20 12,00 12,80 13,60

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	28,79	14,40	4,74	0,012
Erro	60	182,18	3,04		
Total	62	210,97			

s = 1,742 R-quadrado = 13,65%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo na estufa, nas embalagens Kraft e polietileno.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	2,180	0,13	0,03	0,860
Erro	40	159,53	3,99		
Total	41	159,66			

s = 1,997 R-quadrado = 0,08%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula, no décimo mês na estufa nas embalagens Kraft e polietileno.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	3,9043	3,9043	40,60	0,003
Erro	4	0,3847			
Total	5	4,2889			

s = 0,3101 R-quadrado = 91,03%

Valores médios da concentração de área do delta candineno em calêndula ao longo do tempo no secador a gás, em diferentes embalagens.

Secador	Média	Desvio Padrão
Vidro	8,426	0,592
Kraft	8,391	0,721
Polietileno	7,298	1,902

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula, na embalagem de polietileno no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	17,28	8,64	5,77	0,005
Erro	60	89,79	1,50		
Total	62	107,07			

s = 1,223 R-quadrado = 16,14%

Análise de variância da concentração de área do delta candineno em calêndula, nas embalagens kraft e vidro no secador a gás.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,013	0,013	0,03	0,864
Erro	40	17,425	0,436		
Total	41	17,438			

s = 0,6600 R-quadrado = 0,07%

**Resultados das análises estatísticas de Carqueja.**

Análise de Variância dos teores de óleo de carqueja em diferentes secadores e temperaturas.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Secador	2	0,006896	0,003448	0,75	0,480
Temperatura	2	0,006639	0,003319	0,72	0,493
Erro	31	0,142063	0,004583		
Total	35	0,155598			

S = 0,0676955 R-quadrado = 98,70%

Valores médios dos teores de óleo de carqueja nos diferentes secadores.

Secadores	Média	Desvio Padrão
SCV	0,02917	0,00083
EST	0,06233	0,08580
SG	0,05183	0,07846

Valores médios dos teores de óleo de carqueja nas diferentes temperaturas.

Temperatura	Média	Desvio Padrão
30	0,05208	0,07838
45	0,02942	0,00079
60	0,06183	0,08601

Análise de variância do teor de óleo de carqueja em diferentes embalagens na estufa.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	0,0026887	0,0013443	68,18	0,000
Erro	153	0,0030168	0,0000197		
Total	155	0,0057054			

s = 0,004440 R-quadrado = 47,12%

Análise de variância do teor de óleo de carqueja nas embalagens kfrat e vidro no último mês de armazenamento .

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,0001901	0,0001901	651,86	651,86
Erro	6	0,0000017	0,0000003		
Total	7	0,0001919			

s = 0,0005401 R-quadrado = 99,09%

Análise de variância do teor de óleo de carqueja nas embalagens de Vidro e Polietileno ao longo do armazenamento.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,0021603	0,0021603	83,32	0,000
Erro	102	0,0026447	0,0000259		
Total	103	0,0048050			

s = 0,005092 R-quadrado = 44,96%

Valores médios dos teores de óleo de carqueja nas embalagens Kraft e vidro.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	0,029615	0,000491
Kraft	0,029596	0,000534

-----+-----+-----+-----+  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----+  
 0,02950 0,02960 0,02970 0,02980

Análise de variância do teor de óleo de carqueja nas embalagens de Vidro e Polietileno ao longo do armazenamento.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,0000000	0,0000000	0,04	0,849
Erro	102	0,0000268	0,0000003		
Total	103	0,0000268			

Análise de variância do teor de óleo de carqueja nas embalagens de Polietileno ao longo do armazenamento.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	0,0016386	0,0008193	36,86	0,000
Erro	153	0,0034011	0,0000222		
Total	155	0,0050396			

s = 0,004715 R-quadrado = 32,51%

Valores médios dos teores de óleo de carqueja nos dois secadores.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	0,026205	0,006067
SG	0,027314	0,005702

-----+-----+-----+-----+  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----+  
 0,0260 0,0270 0,0280

Análise de variância do teor de óleo de carqueja nos dois secadores nas diferentes embalagens.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,0000959	0,0000959	2,77	0,097
Erro	310	0,0107450	0,0000347		
Total	311	0,0108410			

Valores médios dos teores de óleo de carqueja no secador a gás e em estufa na sua melhor embalagem.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	0,028808	0,002701
SG	0,029596	0,000534

-----+-----+-----+-----  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----  
 0,02880 0,02940 0,03000

Análise de variância dos teores de óleo de carqueja no secador a gás e em estufa na sua melhor embalagem.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,0000162	0,0000162	4,26	0,041
Erro	102	0,0003866	0,0000038		
Total	103	0,0004028			

Análise de variância da concentração de área do gleenol em carqueja ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de vidro.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	154,73	154,73	23,48	0,000
Erro	76	500,90	6,59		
Total	77	655,63			

s = 2,567 R-quadrado = 23,60%

Valores médios da concentração de área do gleenol ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	37,005	1,421
SG	34,188	3,341

-----+-----+-----+-----  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 -----+-----+-----+-----  
 33,6 34,8 36,0 37,2

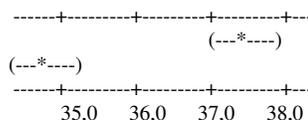
Análise de variância da concentração de área do gleenol em carqueja ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de kraft.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	153,58	153,58	77,34	0,000
Erro	76	150,92	1,99		
Total	77	304,50			

s = 1,409 R-quadrado = 50,44%

Valores médios da concentração de área do gleenol ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	37,633	1,888
SG	34,827	0,638



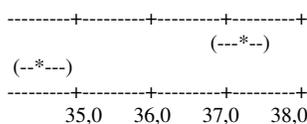
Análise de variância da concentração de área do gleenol em carqueja ao longo do tempo na estufa e no secador a gás em embalagem de polietileno.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	1	0,000	191,67	161,43	0,000
Erro	76	90,24	1,19		
Total	77	281,90			

s = 1,090 R-quadrado = 67,99%

Valores médios da concentração de área do gleenol ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

Secador	Média	Desvio Padrão
EST	37,578	1,319
SG	34,443	0,797



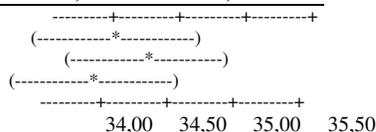
Análise de variância da concentração de área do gleenol em carqueja ao longo do tempo na estufa em diferentes embalagens.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	8,06	4,03	0,99	0,375
Erro	144	463,75	4,07		
Total	116	471,81			

S = 2,017 R-quadrado = 1,71%

Valores médios da concentração de área do gleenol ao longo do tempo na estufa, em diferentes embalagens.

Secador	Média	Desvio Padrão
Vidro	34,188	3,341
Kraft	34,827	0,638
Polietileno	34,443	0,797



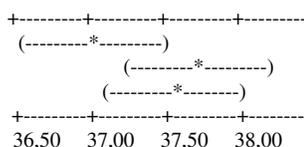
Análise de variância da concentração de área do gleenol em carqueja ao longo do tempo no secador a gás em embalagem de vidro.

FV	G.L.	SQ	QM	F	P
Fator	2	9,43	4,72	1,93	0,150
Erro	114	278,30	2,44		
Total	116	287,74			

s = 1,562 R-quadrado = 3,28%

Valores médios da concentração de área do gleenol ao longo do tempo na secador a gás, em diferentes embalagens.

Embalagem	Média	Desvio Padrão
Vidro	37,005	1,421
Kraft	37,633	1,888
Polietileno	37,578	1,319



### Análises microbiológicas

Contagem de Bolores e Leveduras	2,85 x 10 <sup>2</sup> UFC/25g
Contagem de coliformes totais e fecais	≥ 240 NMP/25g, ausência de coliformes fecais em 25g
Deteccção de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Presente em 25g
Deteccção de <i>Staphylococcus aureus</i>	Ausente em 25g
Deteccção de <i>Salmonella</i> sp.	Presente em 25g

UFC – Unidade Formadora de Colônia

### Análise de contaminação microbiológica do sistema de irrigação.

O sistema de irrigação do campo experimental, conta com a lagoa de aeração e o sistema de tubulação que distribui a irrigação no campo, por meio de aspersores, que são ativados de acordo com a necessidade diária do campo de cultivo. As amostras coletadas nos indicaram os seguintes resultados:

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Entrada do Aflente 1.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	770 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	Ausente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Entrada do Aflente 2.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	6400 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	presente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Entrada da Lagoa de Aeração.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	12000 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Saída da Lagoa de Aeração.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	7400 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Meio da Lagoa de Aeração.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	1500 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).

Determinação do nível de contaminação microbiológica do sistema de irrigação – Saída da Tubulação do sistema de irrigação.

<b>Microrganismos</b>	<b>Legislação<sup>1</sup></b>	<b>Resultado</b>
Contagem padrão em placas – heterotrófico	500 UFC/ml	390 UFC/ml
Coliformes totais	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Escherichia coli</i>	Ausente/100ml	Presente/100ml
<i>Salmonella sp</i>	-	Ausente/25ml

<sup>1</sup>Portaria n.º 1469 – MS DE 29/12/2000 (Padrões recomendados).