



MATEUS GUIMARÃES DA SILVA

**SECAGEM DE FOLHAS DE GUACO (*Mikania laevigata* SCHULTZ BIP. EX BAKER)  
COM ADIÇÃO DE ETANOL: EFEITO SOBRE O TEOR DE CUMARINA**

**CAMPINAS**

**2014**





UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

MATEUS GUIMARÃES DA SILVA

**SECAGEM DE FOLHAS DE GUACO (*Mikania laevigata* SCHULTZ BIP. EX BAKER)  
COM ADIÇÃO DE ETANOL: EFEITO SOBRE O TEOR DE CUMARINA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARIA APARECIDA SILVA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO MATEUS GUIMARÃES DA SILVA E ORIENTADO PELA PROF.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup> MARIA APARECIDA SILVA.

**CAMPINAS**

**2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38s Silva, Mateus Guimarães da, 1988-  
Secagem de folhas de guaco (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker) com  
adição de etanol : efeito sobre o teor de cumarina / Mateus Guimarães da Silva. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Maria Aparecida Silva.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Química.

1. Etanol. 2. Mikania laevigata. 3. Cumarinas. 4. Plantas medicinais - Secagem.  
5. Plantas medicinais - Armazenamento. I. Silva, Maria Aparecida, 1955-. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.  
Titulo.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Drying of guaco leaves (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker) with  
addition of ethanol : effect on the coumarin content

**Palavras-chave em inglês:**

Ethanol

Mikania laevigata

Coumarin

Medicinal plant drying

Medicinal plant storage

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Aparecida Silva [Orientador]

Luis Alexandre Pedro de Freitas

Osvaldir Pereira Taranto

**Data de defesa:** 31-03-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Mateus Guimarães da Silva e aprovada em 31 de março de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



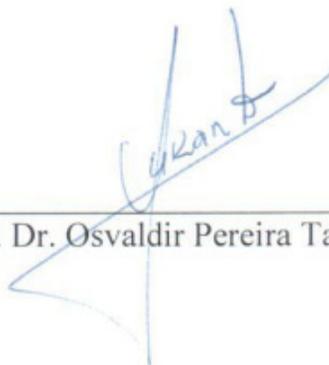
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Silva – Orientadora



---

Prof. Dr. Luis Alexandre Pedro de Freitas



---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto



## RESUMO

O guaco (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker) é uma das plantas medicinais mais conhecidas e difundidas para o tratamento de doenças respiratórias pela sua ação expectorante e broncodilatadora. A cumarina, presente na sua composição química, é um dos principais componentes responsáveis por tal atividade e utilizada como marcador químico no controle de qualidade dos produtos derivados de guaco. Os processos tradicionais de secagem utilizados para a conservação de folhas de guaco podem promover a degradação da cumarina, causando prejuízos para os fins fitoterápicos. Por isso, torna-se de grande importância o estudo de diferentes métodos de secagem das folhas de guaco de forma a minimizar a perda da cumarina. No presente trabalho, foi estudada a influência do etanol na secagem de folhas de guaco e no rendimento de cumarina e, também, avaliado a estabilidade da cumarina em amostras secas, durante o armazenamento em atmosfera acelerada e normal. Os experimentos de secagem foram realizados em estufa com circulação forçada de ar e em túnel de secagem com folhas inteiras e cortadas, respectivamente. Quando se utilizou etanol, as folhas enviadas ao processo de secagem foram mergulhadas em álcool etílico absoluto antes do início da secagem. Os resultados mostraram que as folhas submetidas ao processo de secagem usando etanol apresentaram os menores tempos de secagem e os maiores rendimentos de cumarina, tanto nos experimentos realizados no túnel quanto na estufa. Nos experimentos de secagem realizados com folhas cortadas, foi encontrada uma redução do tempo da ordem de 35% e nas folhas inteiras da ordem de 30%. Na análise do princípio ativo após os experimentos de secagem, foram encontrados os maiores rendimentos de cumarina nas folhas inteiras comparado às folhas cortadas. Nos experimentos de armazenamento, foi observada a degradação da cumarina ao longo do tempo, sendo mais pronunciada nas amostras secas sem etanol e em atmosfera acelerada.

Palavras-chave: etanol, *Mikania laevigata*, cumarina, secagem de plantas medicinais, armazenamento.



## ABSTRACT

The *Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker is a medicinal plant, popularly known as “guaco” in Brazil, it is widespread used in the treatment of respiratory diseases because of expectorant and bronchodilator effects. Coumarin is an active component found in guaco, considered one of the main species responsible for this activity and used as a chemical marker for the quality control of products derived from guaco. The drying of guaco leaves is a process aimed at the preservation of substances, carried out to meet the needs of the herbal medicines industry which has no means to use fresh plants in the quantities required for industrial production. Conventional drying processes used for the preservation of guaco leaves may promote the degradation of coumarin, causing losses for phytotherapeutic purposes. Therefore, it is of great importance the study of different drying methods of guaco leaves to minimize the coumarin loss. In this work, it was studied the influence of ethanol on the drying kinetics and on the coumarin yield of guaco leaves and also evaluated the stability of coumarin of dried samples during storage under normal and accelerated atmosphere. The drying experiments were performed in a forced convection oven and tunnel drying with whole and cut leaves, respectively. The guaco leaves were dried with and without the surface previously treated with ethanol. The results showed that samples treated with ethanol presented faster water evaporation during drying experiments and higher yield of coumarin. In drying experiments carried out with cut leaves, the decrease in the drying time was approximately 35% and for whole leaves was approximately 30%. In the analysis of the active component after drying experiments, the coumarin yield was higher in whole leaves than in cut leaves, around two times more. In the experiments storage, it was observed the coumarin degradation over time, being more pronounced in the samples dried without ethanol and under accelerated atmosphere.

Keywords: ethanol, *Mikania laevigata*, coumarin, medicinal plant drying, storage.



## SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xix
NOMENCLATURA.....	xxi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Plantas medicinais e fitoterápicos.....	4
2.2 Processo de secagem.....	5
2.3 Secagem de plantas medicinais.....	7
2.4 Secagem com presença de etanol.....	9
2.5 Guaco.....	13
2.6 Cumarina.....	15
2.7 Armazenamento de plantas medicinais.....	19
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Matéria prima.....	22
3.2 Determinação do teor de umidade.....	23
3.3 Sistema de secagem utilizado nos experimentos.....	23
3.3.1 Controle e aquisição de dados no túnel de secagem.....	23
3.3.2 Aquisição de dados na estufa com circulação forçada de ar.....	27
3.4 Ensaios preliminares.....	29
3.5 Experimentos de secagem no túnel.....	30
3.6 Experimentos de secagem na estufa com circulação forçada de ar.....	32

3.7	Armazenamento das folhas de guaco.....	34
3.7.1	Preparação das amostras.....	34
3.7.2	Condições de armazenamento.....	35
3.8	Extração de cumarina.....	37
3.9	Determinação de cumarina.....	39
3.10	Caracterizações das folhas secas.....	40
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		41
4.1	Cinética de secagem.....	41
4.1.1	Experimentos realizados no túnel.....	41
4.1.2	Experimentos realizados na estufa de circulação forçada de ar.....	48
4.2	Rendimento de cumarina.....	50
4.2.1	Experimentos realizados no túnel.....	50
4.2.2	Experimentos realizados na estufa de circulação forçada de ar.....	53
4.2.3	Experimentos de armazenamento de folhas de guaco.....	54
4.3	Caracterização das folhas secas.....	57
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....		60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		61
APÊNDICE.....		71

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu trabalho.

À professora Maria Aparecida Silva pela orientação, pelo apoio e pela confiança depositada.

Ao pessoal da Faculdade de Engenharia de Alimentos, em especial à Dr.<sup>a</sup> Renata Celeghini, que muito me auxiliou na elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Ilio Montanari, do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas da Universidade Estadual de Campinas, pelas amostras de guaco.

À Faculdade de Engenharia Química, pela oportunidade e infraestrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Alan, Juliana e Kelly pela companhia e colaboração ao longo deste período.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido.

À minha noiva Juliene de Figueiredo Marques, pessoa que amo muito, por ter surgido em minha vida e por estar presente em todos os momentos, sempre me motivando e incentivo a nunca desistir dos meus sonhos.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.



“A mente que se abre a uma nova ideia,  
jamais voltará ao seu tamanho original.”

*Oliver Wendell Holmes*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Resposta de uma película fina de água após receber uma gota de álcool isopropílico	12
Figura 2	Espaldeira de Guaco cultivado no campo experimental do CPQBA	13
Figura 3	Folha de Guaco	14
Figura 4	Cumarina (1,2- benzopirona)	16
Figura 5	Principais classes de cumarinas	16
Figura 6	Rendimento de cumarina das folhas de guaco colhidas em diferentes meses	18
Figura 7	Esquema do sistema implantado no túnel	25
Figura 8	Esquema das resistências elétricas no túnel de secagem	26
Figura 9	Porta-amostra utilizado no túnel de secagem	27
Figura 10	Esquema do sistema implantado na estufa	28
Figura 11	Porta-amostra utilizado na estufa com circulação de ar	29
Figura 12	Amostras de folhas de guaco	31
Figura 13	Imersão das folhas de guaco no etanol	33
Figura 14	Imersão dos caules de guaco no etanol	34
Figura 15	Amostras de folhas de guaco embaladas	35
Figura 16	Armazenamento das amostras em atmosfera acelerada	36
Figura 17	Fluxograma das principais etapas de extração	37
Figura 18	Equipamentos utilizados no processo de extração	39
Figura 19	Curva de calibração do padrão cumarina (1,2- benzopirona)	40
Figura 20	Cinética de secagem das folhas de guaco com e sem etanol, a 50°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s	43
Figura 21	Cinética de secagem das folhas de guaco com e sem etanol, a 60°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s	43
Figura 22	Cinética de secagem de folhas de guaco com e sem etanol – tempo de secagem para igualar as umidades	45
Figura 23	Taxa de secagem das folhas de guaco com e sem etanol, a 50°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s	46

Figura 24	Taxa de secagem das folhas de guaco com e sem etanol, a 60°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s	47
Figura 25	Cinética de secagem das folhas de guaco com e sem etanol, em estufa de circulação forçada de ar	49
Figura 26	Diagrama de Pareto do planejamento experimental proposto tendo como resposta a cumarina.	51
Figura 27	Efeitos principais do período da colheita de guaco, presença de etanol, temperatura e velocidade do ar de secagem no rendimento de cumarina.	52
Figura 28	Rendimento de cumarina em função do tempo de armazenamento	54
Figura 29	Variação da umidade relativa e da temperatura ambiente durante o período de armazenamento das amostras de guaco em atmosfera normal	55
Figura 30	Imagem das folhas de guaco no estereomicroscópio	58
Figura 31	MEV da superfície das folhas de guaco secas com e sem etanol	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Rendimento de cumarina em diferentes partes do guaco	18
Tabela 2	Período da colheita dos ramos de guaco	23
Tabela 3	Sistema de resistências elétricas para o controle do aquecimento	27
Tabela 4	Planejamento experimental fatorial completo da secagem das folhas de guaco	32
Tabela 5	Condições experimentais de secagem das folhas (inteiras) e caules de guaco	33
Tabela 6	Condições de armazenamento das amostras de folhas de guaco secas	35
Tabela 7	Experimentos de secagem de folhas de guaco realizados no túnel	42
Tabela 8	Experimentos de secagem realizados na estufa de circulação forçada de ar	48
Tabela 9	Rendimentos de cumarina de folhas de guaco após secagem no túnel	50
Tabela 10	Rendimento de cumarina das folhas e caules de guaco após a secagem na estufa	53
Tabela 11	Valores de k e o prazo de validade das folhas de guaco armazenadas em atmosfera normal	57
Tabela 12	Análise de cor das folhas secas no túnel	57
Tabela A1	Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 50°C e 0,42 m/s	71
Tabela A2	Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 60°C e 0,42 m/s	72
Tabela A3	Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 50°C e 0,84 m/s	72
Tabela A4	Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 60°C e 0,84 m/s	73
Tabela A5	Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 50°C e 0,42 m/s	74
Tabela A6	Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 60°C e 0,42 m/s	74
Tabela A7	Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 50°C e 0,84 m/s	75
Tabela A8	Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 60°C e 0,84 m/s	76

Tabela A9	Dados da secagem de folhas (inteiras) de guaco com etanol, a 50°C, na estufa de circulação forçada de ar	77
Tabela A10	Dados da secagem de folhas (inteiras) de guaco sem etanol, a 50°C, na estufa de circulação forçada de ar	78
Tabela A11	Dados da secagem do caule de guaco com etanol, a 50°C, na estufa de circulação forçada de ar	80
Tabela A12	Dados da secagem dos caules de guaco sem etanol, a 50°C, na estufa de circulação forçada de ar	82

## NOMENCLATURA

### Letras Latinas

C	Concentração de cumarina	mg cumarina/L
k	Constante de velocidade de reação	1/dia
- dX/dt	Taxa de secagem	kg umidade/ kg sólido seco/ min
X	Massa evaporada (base seca)	kg umidade/ kg sólido seco
a*	Índice de saturação do vermelho definido pela CIE (1976)	
b*	Índice de saturação do amarelo definido pela CIE (1976)	

### Subscritos

o	Referente a condição inicial
f	Referente a condição final

### Siglas

CLP	Controlador lógico programável
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

### Abreviaturas

b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Desde tempos remotos, a humanidade vem utilizando plantas medicinais para o tratamento e cura de inúmeras patologias, propiciando subsídios importantes para o nascimento da medicina. É inegável a contribuição das plantas medicinais seja como fonte de fitofármacos, de substâncias que servem de protótipos para novos fármacos ou de fitoterápicos para a indústria farmacêutica mundial, muitas vezes representando alternativas terapêuticas únicas para o tratamento de enfermidades. A natureza tem sido generosa em produzir substâncias com potencial terapêutico, muitas delas de grande complexidade estrutural, o que inviabilizaria tecnicamente e economicamente a síntese orgânica de tais substâncias (CRUZ et al., 2012).

O Brasil é conhecido mundialmente como um vasto e rico reservatório natural de espécies vegetais de todos os tipos. É através dessa rica flora que foi desenvolvido os fitoterápicos, medicamentos que utilizam matérias-primas vegetais em sua composição. Tão antiga quanto o próprio homem, a fitoterapia avançou pela história e hoje, em todo o mundo, é objeto de interesse de muitos pesquisadores e das indústrias farmacêuticas.

Esse cenário é fruto de um maior fluxo de informação sobre estes medicamentos e sua importância real para males de toda espécie, além do fato de que apresentam baixíssimo índice de reações adversas e interações medicamentosas. O governo brasileiro também descobriu a importância desse importante segmento da economia e lançou a Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos. É uma ação conjunta entre o governo (através de financiamentos), Universidade (pesquisa e desenvolvimento) e indústria (fabricação) buscando o desenvolvimento de novos medicamentos destinados à população (VELANI, 2008).

O conhecimento da cura de diversas doenças pelas plantas medicinais foi transmitido de geração em geração e descrito nas diversas farmacopeias. Com o desenvolvimento e avanço da química orgânica, tornou-se possível obter substâncias puras através do isolamento de princípios ativos de plantas, resultando em desinteresse pela pesquisa de substâncias de origem vegetal. Entretanto, a partir da década de 1980, foram desenvolvidos novos métodos de isolamento de substâncias ativas, tornando-se possível identificar substâncias em amostras complexas como os extratos vegetais, ressurgindo o interesse por compostos de origem vegetal que pudessem ser

utilizados como protótipos para o desenvolvimento de novos fármacos. Assim, alguns grupos farmacêuticos passaram a desenvolver esforços voltados para o aprimoramento de medicamentos fitoterápicos e sua produção em escala industrial. O novo avanço dos medicamentos fitoterápicos caracteriza-se pela busca de produção em escala industrial, diferentemente das formas artesanais que caracterizaram os estágios iniciais de sua utilização (TUROLLA, NASCIMENTO, 2006).

O guaco (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker) é uma das plantas medicinais mais conhecidas e difundidas para o tratamento de doenças respiratórias pela sua ação expectorante e broncodilatadora. A cumarina, presente na sua composição química, é uma das principais componentes responsáveis por tal atividade e utilizada como marcador químico no controle de qualidade dos produtos derivados do guaco (FERREIRA, OLIVEIRA, 2010; ANVISA, 2005a; RUFATTO et al., 2012). A secagem das suas folhas é uma etapa destinada à preservação e conservação das substâncias presentes, realizada para atender as necessidades da indústria farmacêutica de fitoterápicos, que não tem meios para usar plantas frescas nas quantidades exigidas para produção industrial. Consiste na remoção de grande parte da água contida na planta, após a sua maturidade fisiológica, a um nível no qual a planta possa ser armazenada por longos períodos, sem que ocorram perdas significativas (MARTINAZZO et al., 2010).

Os processos tradicionais de secagem de folhas de guaco utilizados para a sua conservação podem causar a perda da cumarina, seja pela ação enzimática ou microbiana, ocasionada pelo longo tempo de secagem, causando grandes prejuízos para os seus fins fitoterápicos (RADÜNZ et al., 2012).

Novos procedimentos de secagem devem ser desenvolvidos a fim de melhorar a qualidade do produto final e reduzir os custos com energia. A utilização do etanol na superfície de materiais vegetais durante a secagem já vem sendo estudada há algum tempo, onde foram encontrados ótimos resultados na qualidade do material seco e na redução significativa do tempo de secagem devido à evaporação intensa da água ocasionada pelo efeito Marangoni (BRAGA et al., 2009; SANTOS; SILVA, 2009; SILVA et al., 2012).

Tão importante quanto o desenvolvimento de novos processos de secagem das folhas de guaco é o estudo da estabilidade dos princípios ativos durante o armazenamento, para garantir a qualidade do produto na sua manufatura.

A estabilidade da droga vegetal depende de fatores ambientais como temperatura, umidade, luz, presença de oxigênio e de fatores relacionados ao próprio produto como propriedades físicas e químicas das substâncias presentes.

A retenção dos princípios ativos no processamento térmico das plantas medicinais é um desafio no mercado das drogas vegetais e dos fitoterápicos. Logo, o estudo das condições adequadas de secagem das folhas de guaco e da estabilidade da cumarina durante o armazenamento são necessários para minimizar as perdas e garantir qualidade ao produto. Poucos estudos foram desenvolvidos utilizando o etanol para acelerar a secagem e avaliar a qualidade de produtos vegetais, sendo que nenhum estudo foi realizado, até o momento, com plantas medicinais.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a influência das condições de secagem, com e sem a presença de etanol na superfície das folhas de guaco (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker), no teor de cumarina e a estabilidade da cumarina nas folhas secas durante o armazenamento, tendo os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a cinética de secagem das folhas de guaco com e sem o tratamento prévio da sua superfície com etanol.
- Estudar a influência da secagem das folhas de guaco no rendimento de cumarina.
- Avaliar a influência do tempo de armazenamento das folhas de guaco secas no rendimento de cumarina.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Plantas medicinais e fitoterápicos

Os benefícios das plantas medicinais e dos medicamentos fitoterápicos são reconhecidos em todo o mundo como elementos importantes na prevenção, promoção e recuperação da saúde. A planta medicinal é definida como uma espécie vegetal, cultivada ou não, utilizada com propósitos terapêuticos. Quando colhida e submetida a processos como a secagem, podendo estar na forma íntegra, rasurada, triturada ou pulverizada, é conhecida como droga vegetal. Já o fitoterápico é um medicamento obtido da planta medicinal, droga vegetal ou seus derivados, exceto substâncias isoladas, com finalidade profilática, curativa ou paliativa (ANVISA, 2011).

Para ampliar o acesso a esses medicamentos, o Ministério da Saúde disponibilizou a utilização de fitoterápicos e plantas medicinais na rede pública. A promoção do acesso aos medicamentos fitoterápicos teve início em 2006, com a disponibilização pelas secretarias estaduais e municipais de saúde de plantas como a Espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* L.), utilizada no tratamento de úlceras e gastrites, e do Guaco (*Mikania glomerata*) indicada para os sintomas da gripe. No mesmo ano, o Governo Federal também aprovou o Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos. O programa teve como objetivo garantir à população o acesso seguro e o uso racional das plantas medicinais e dos fitoterápicos (BRASIL, 2006).

Em 2012, o programa ganhou reforço com o repasse pelo Ministério da Saúde de R\$ 6,7 milhões a 12 municípios em sete estados, para apoiar o projeto Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos no Sistema Único de Saúde (SUS). Os recursos foram aplicados em projetos locais de produção e distribuição no Sistema Único de Saúde de plantas medicinais e fitoterápicos (BRASIL, 2012).

O mercado de medicamentos fitoterápicos no Brasil é considerado promissor, cresce em torno de 12% ao ano, mas ainda está abaixo dos números apresentados no setor por países de menor biodiversidade como Alemanha, Japão e França (ABIFISA, 2010). Esse crescimento também está contribuindo para que o país reduza a dependência externa de insumos e produtos

farmacêuticos. A oferta dos remédios disponibilizados pelo SUS incentivou pequenas empresas a investirem mais no ramo.

A utilização da biodiversidade depende da disponibilidade de matéria prima, de investimentos em tecnologias e da criação de mercados. A exploração farmacológica da biodiversidade brasileira, por exemplo, está em seu início, com muito campo aberto a pesquisa de novos recursos genéticos. No ano de 2010, a comercialização dos fitoterápicos representaram 7% do mercado mundial de medicamentos, o que implica em uma movimentação financeira situada em US\$ 30 bilhões. No mundo, cerca de 25% dos medicamentos convencionais disponíveis são derivados direta ou indiretamente de moléculas de origem vegetal (CASTRO, 2010).

O Brasil possui uma das maiores diversidades de plantas vasculares do planeta, existem cerca de 50 mil espécies catalogadas que compreendem, aproximadamente, 18% do total no mundo (BRASIL, 2009). Deste montante, apenas 1.100 espécies foram avaliadas em suas propriedades medicinais (CASTRO, 2010). Isso mostra o grande potencial existente no país para o desenvolvimento de novos medicamentos fitoterápicos e processos tecnológicos que garantam produtos de qualidade.

A utilização racional dos recursos naturais para produção de fitoterápicos oriundos da flora brasileira pode assegurar uma grande vantagem competitiva para o Brasil em relação ao mercado global, proporcionando benefícios para a população brasileira.

## **2.2 Processo de secagem**

O processo de secagem ocorre pela transferência de um líquido presente num sólido úmido para a fase gasosa não saturada através da vaporização térmica. Ela pode ocorrer de várias maneiras, dependendo do equipamento de secagem, do tipo de sólido, da etapa e parâmetros de secagem como temperatura, pressão, velocidade e umidade relativa. Este processo ocorre até a umidade no sólido atingir o equilíbrio com o meio secante (FOUST et al., 1982).

A natureza do material é extremamente importante para a definição do método e do equipamento de secagem. Normalmente são realizados ensaios de secagem com diferentes condições de temperatura, umidade relativa e velocidade para definir o melhor procedimento. A secagem pode ser contínua ou em batelada, também pode ocorrer de forma direta, onde apenas o calor convectivo é predominante; de forma indireta, no qual, fontes de calor por radiação,

condução e convecção atuam; e por liofilização, que é muito utilizada em produtos que não podem ser submetidos a temperaturas elevadas devido ao risco de perda ou degradação térmica de substâncias importantes do material (TREYBAL, 1981).

Na secagem de um sólido úmido, mediante um gás com temperatura e umidade relativa constante, manifestam-se diferentes tipos de comportamentos da taxa de secagem. Na primeira etapa, o sólido é colocado em contato com o gás secante e submetido a uma pequena variação de temperatura até atingir o período de taxa de secagem constante. Nesta etapa, a evaporação da umidade superficial ocorre sem influência alguma do sólido, sendo substituída constantemente pelo líquido do interior do material, até atingir a umidade crítica. Nesse momento, inicia-se o período da primeira taxa de secagem decrescente, onde a temperatura da superfície do sólido eleva-se e a taxa de secagem cai rapidamente. Durante este período, a superfície da amostra permanece carente em líquido, pois a velocidade do movimento do líquido para superfície é menor que a velocidade que a massa é transferida da superfície. A característica da estrutura do sólido é predominante para a secagem nesta etapa (FOUST et al., 1982). No segundo período de taxa decrescente, já não existe a presença de líquido saturado na superfície e a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. À medida que o teor de umidade diminui, a distância a ser coberta na difusão do calor e massa aumenta até alcançar a umidade de equilíbrio, momento que é finalizada a secagem (FOUST et al., 1982).

Quando a secagem depende do movimento da umidade interna, é muito difícil controlar o processo, pois variações das condições do meio secante pouco influenciam, destacando apenas a umidade relativa do ar que intervém diretamente na concentração da umidade de equilíbrio do sólido (TREYBAL, 1981).

Na maioria dos materiais orgânicos, caracterizado por sólidos fibrosos ou amorfos, a umidade é retida como parte integral da estrutura do sólido, ou então, a retêm no interior das fibras ou dos poros delgados internos. O movimento da umidade, nessas substâncias, é muito lento e ocorre pela difusão do líquido através da estrutura do sólido, ocasionando períodos de taxa de secagem constantes mais curtos e, conseqüentemente, maiores teores de umidade crítica. Já em sólidos porosos, o movimento da umidade ocorre pela interação das forças gravitacionais e pelas forças de tensão superficiais, apresentam, normalmente, teores de umidades mais baixos, dependendo da estrutura dos poros, espessura da amostra e velocidade de secagem (FOUST et al., 1982).

A remoção da umidade do sólido pode resultar em mudanças físicas, químicas ou biológicas, que são na maioria das vezes indesejáveis para a sua utilização. Normalmente, materiais de origem vegetal são os mais susceptíveis a danos causados pela transferência de calor e massa na secagem. Uma propriedade física importante alterada durante a secagem é o volume, que pode ser reduzido consideravelmente, dependendo do tipo de material. Se o encolhimento é anisotrópico, o material submetido à secagem pode sofrer deformação ou rachadura. Outro problema encontrado é o escurecimento causado pela oxidação não enzimática (KEEY, 1972).

A evaporação é influenciada pela maneira em que a umidade está associada ao sólido, podendo estar ligada ou não. Quando a umidade não está ligada, o comportamento da sua evaporação é igual ao do líquido puro. Mas quando a umidade encontra-se ligada, ela exerce diferentes pressões de vapor, todas menores que a pressão de vapor da água pura na temperatura do processo de secagem. A razão entre a pressão parcial de vapor e a pressão de vapor da água pura, na mesma temperatura e pressão total, representa uma medida de afinidade da umidade com o material. Esta razão é muito conhecida como umidade relativa, mas alguns autores preferem chamá-la de atividade de água. De um modo geral, a umidade relativa, em materiais particulados corresponde a um determinado teor de umidade que depende principalmente, mas não exclusivamente, do tamanho dos poros que mantém a umidade (KEEY, 1972).

### **2.3 Secagem de plantas medicinais**

Após a colheita das folhas de plantas medicinais, inicia-se um processo de degradação enzimática provocada pelo excesso de umidade presente, que pode levar também à perda dos princípios ativos, além de possibilitar o desenvolvimento de fungos (REIS et al., 2007). O menor período entre a colheita e a secagem é crucial para manutenção da integridade máxima dos princípios ativos (FARIAS, 2004).

Vários autores afirmam que a operação correta da preservação das folhas de plantas medicinais após a colheita é essencial para alcançar um produto fitoterápico de qualidade.

Pereira et al. (2000) secaram folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel) em estufa sem e com circulação de ar a 50° C durante 24 horas, com ar condicionado a 25 °C por sete 7 dias e em secador solar a 35°C por 15 dias. Os resultados encontrados nos experimentos indicaram que o teor de cumarina na folha foi afetado pelo método de secagem, demonstrando que o seu

elevado teor estava associado com a rapidez da secagem. Isso pode ser explicado pela rápida interrupção da ação enzimática e do crescimento dos microorganismos, que são responsáveis pela alteração, na maioria das vezes, da composição química do tecido da planta.

Radünz et al. (2012) avaliaram os efeitos de diferentes temperaturas do ar de secagem no rendimento do teor de cumarina nas folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel), utilizando um secador de bandejas com uma velocidade média de 0,473 m/s. Secaram a temperatura ambiente, 40, 50, 60, 70 e 80°C, e verificaram que as maiores concentrações do princípio ativo foram obtidas nos ensaios a temperatura entre 50 e 70°C. As baixas concentrações de cumarina foram encontradas nas folhas secas a temperatura ambiente e a 80°C. Os autores acreditam que o baixo rendimento foi causado pelo longo tempo de secagem que beneficiou a ação enzimática e microbiana, e pela degradação da molécula, respectivamente.

Martinazzo et al. (2010) realizaram um estudo da influência da secagem e da redução do tamanho das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf) no teor do óleo essencial. As folhas foram submetidas a cortes transversais nos comprimentos de 2, 5, 20 e 30 cm e secas nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Observaram a diminuição no tempo de secagem com a redução do tamanho das folhas, concluindo que o corte possibilitou uma evaporação mais rápida devido ao aumento da superfície de contato com o ar de secagem e também por ter facilitado o movimento no sentido longitudinal. Já que as folhas, na sua constituição, apresentam cutícula lisa constituída por grupos de células lignificadas e tricomas tectores que revestem a epiderme, desempenhando proteção mecânica e evitando a transpirações excessivas, dificultando a saída da água no processo de secagem. A temperatura do ar de secagem de 50°C e as amostras com comprimento de 2 cm, resultaram em um produto com maior rendimento de óleo essencial. O tempo de secagem reduziu de forma mais expressiva com o aumento da temperatura do ar de secagem do que com a diminuição do comprimento das folhas.

Folhas de Betel (*Piper betel* L.), planta aromática muito utilizada na Índia em perfumes e como aditivos em alimentos, foram secas em estufa nas temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C; e no túnel de secagem nas mesmas temperaturas com a velocidade do ar de 1,2 m/s. Observaram que o tempo de secagem reduziu consideravelmente na estufa em comparação com o túnel de secagem e com o aumento de temperatura do ar. Nos dois processos, a taxa de secagem ocorreu no período decrescente (BALASUBRAMANIAN et al., 2011).

Na secagem das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), também foi observado ausência da taxa de secagem constante na fase inicial do processo, indicando que a difusão é o principal mecanismo que governa o movimento da água nas folhas (MARTINAZZO et al., 2010).

A cinética de secagem das folhas de fruta de lobo (*Salanum lycocarpum*), planta que possui propriedades antirreumáticas, foi estudada por Prates et al. (2012) nas temperaturas do ar de secagem de 40, 50 e 60°C, num secador de leito fixo em camada fina com velocidade do ar de 0,81 m/s. A análise dos resultados mostraram que o tempo de secagem diminuiu com o aumento da temperatura, apresentando os valores iguais a 3 h e 67 min, 2 h e 92 min e 1 h e 50 min.

Baritoux et al. (1992) compararam a composição química do óleo essencial de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) da planta fresca (testemunha) com a planta seca com ar aquecido a 45°C durante 12 horas e armazenado durante três, seis e sete meses. A composição do óleo essencial de manjeriço seco apresentou um padrão cromatográfico muito diferente do obtido na testemunha. Os teores de metilchavicol e eugenol diminuíram após a secagem e armazenamento, no entanto, os teores de transbergamoteno, linalol e 1,8-cineole aumentaram significativamente. Os resultados mostraram que podem ter ocorrido reações químicas e bioquímicas durante a secagem e armazenamento do manjeriço.

Uma revisão da literatura sobre as condições de secagem de plantas medicinais mostrou que as temperaturas do ar de secagem entre 50 e 60°C apresentaram-se viáveis para a secagem de um grande número de espécies, independentemente do método de secagem empregado (MELO et al., 2004).

## **2.4 Secagem com presença de etanol**

Novos processos de secagem estão sendo desenvolvidos pela necessidade de melhorar a qualidade do produto final e reduzir o consumo de energia. O etanol já vem sendo estudado em processos de secagem para acelerar a evaporação da água e melhorar alguns atributos do material seco.

O primeiro trabalho encontrado na literatura sobre a adição de álcool na atmosfera de secagem é dos autores Schultz e Schlünder (1990). Eles estudaram a influência da adição do isopropanol no ar de secagem na formação de uma crosta na superfície da amostra, durante a secagem de amostras sólidas cilíndricas umedecidas com solução aquosa de cloreto de sódio.

Observaram que a adição do álcool na atmosfera de secagem fez com que a formação da referida crosta ocorresse mais rapidamente, comparada à secagem convencional. Segundo os autores, isso ocorreu pelo fato do álcool condensar na superfície da amostra fazendo com que o sal se cristalizasse mais rapidamente devido à sua baixa solubilidade em álcool.

Em relação a produtos alimentícios, os primeiros trabalhos de secagem em atmosfera modificada com álcool iniciaram-se no Laboratório de Processos Sólido-Fluido (LPS), na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Moraes e Silva (2004) construíram um túnel de secagem com parede de policarbonato constituído por um sistema capaz de alterar a atmosfera de secagem pela adição de líquido ou gás. No primeiro estudo, realizado por Moraes (2005), a secagem de fatias de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr) em atmosfera normal e modificada com etanol (0,5% v/v), foi observado a evaporação mais rápida nos experimentos realizados em atmosfera modificada.

Nos trabalhos posteriores, Braga et al. (2009), Santos e Silva (2009) e Braga et al. (2010) também encontraram resultados que mostravam o processo de secagem mais rápido em atmosfera modificada com etanol (0,5% v/v) comparada com a secagem em atmosfera normal. A explicação do fenômeno, até aquele momento, era a possível condensação do etanol na superfície da amostra como relatado anteriormente por Schultz e Schlünder (1990). Para verificar essa possibilidade, Braga e Silva (2010) decidiram estudar a influência do etanol diretamente na superfície da amostra, e encontraram resultados ainda melhores.

Braga e Silva (2010) realizaram estudos de secagem de fatias de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr) em atmosfera normal, atmosfera modificada com etanol (0,5% v/v) e atmosfera normal com tratamento prévio da superfície do abacaxi com etanol. Na análise dos resultados experimentais, observaram que nos ensaios com tratamento prévio da superfície do abacaxi, a evaporação da água foi mais intensa comparado com os outros processos, necessitando de um menor tempo de secagem para alcançar o mesmo teor de umidade. Os autores também avaliaram a retenção da vitamina C após o armazenamento de 10 dias das fatias de abacaxi desidratadas. O abacaxi seco em condições convencionais não apresentou nenhuma quantidade de vitamina C, por outro lado, nas amostras secas com a presença de etanol foi encontrado o nutriente.

Corrêa et al. (2012) estudou o encolhimento, a mudança de cor e a cinética de secagem de fatias de banana (*Musa acuminata* Var. Nanica) imatura, madura e em estágio avançado de maturação em atmosfera normal, atmosfera modificada com etanol (0,5% v/v) e em atmosfera

normal com tratamento prévio da superfície das amostras com etanol. Na avaliação dos resultados, os autores verificaram a secagem mais rápida nos experimentos realizados com tratamento prévio, sendo mais pronunciado nas bananas maduras. Na análise do encolhimento das amostras, não foi observado diferença significativa entre os processos de secagem, por outro lado, na análise da cor nos experimentos realizados com etanol, independente do grau de maturação da banana, a diferença total de cor antes e depois da secagem foi sempre menor do que em atmosfera normal.

Silva et al. (2012) verificaram nos trabalhos de Braga e Silva (2010) e Correa et al. (2012) que o efeito do etanol na secagem estava relacionado com um fenômeno de superfície, então, para entender melhor o processo, realizaram dois estudos: a influência do etanol na secagem de produtos alimentícios com estruturas diferentes; e a secagem com tratamento superficial prévio usando diferentes compostos orgânicos - etanol, ácido acético e acetona - que apresentam valores semelhantes de tensão superficial.

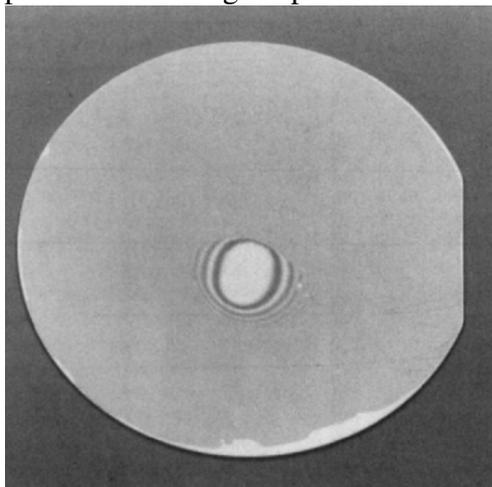
No trabalho de secagem de produtos alimentícios com estruturas diferentes, Silva et al. (2012) realizaram experimentos com banana (*Musa acuminata*), maçã (*Malus domestica* Borkh) e abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr). As frutas foram secas em atmosfera normal, em atmosfera modificada com etanol (0,5% v/v) e em atmosfera normal com tratamento prévio da superfície com etanol. Na análise da cinética de secagem, os resultados mostraram que o tempo de secagem da banana e do abacaxi foi menor nos experimentos realizados com tratamento prévio. Nos experimentos com a maçã o comportamento foi diferente, o menor tempo de secagem foi obtido em atmosfera modificada, no entanto, nos primeiros 36 min de secagem o experimento com tratamento prévio foi o mais pronunciado. Os autores explicaram que a ação do etanol foi mais eficaz no início da secagem devido à maior disponibilidade de água na superfície. O comportamento distinto encontrado nos experimentos com maçã indicou que também pode estar associado com a estrutura do sólido, pois ela possui uma estrutura porosa composta por ar nos espaços intercelulares.

Nos experimentos de secagem com fatias de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr) com e sem o tratamento prévio da superfície das amostras com os compostos orgânicos (etanol, ácido acético e acetona). Os resultados encontrados por Silva et al. (2012) mostraram que o tempo de secagem das amostras que receberam tratamento prévio foi igual e, também, menor que o tempo encontrado no processo convencional. Então, considerando que o efeito do etanol está

relacionado com um fenômeno de superfície e a elevada diferença nos valores da tensão superficial do etanol e da água levaram os autores a concluir que o fenômeno responsável pela aceleração da secagem é o efeito Marangoni.

O efeito Marangoni, nome dado em homenagem ao cientista italiano Carlos Marangoni (1840-1925), refere-se ao movimento interfacial de fluidos ocasionados pelos gradientes de tensão superficial (SCRIVEN, STERNLING, 1960). O fluxo de massa pelo efeito Marangoni pode ser observado quando uma película fina de água sobre uma superfície lisa é exposta a uma gota de solvente orgânico, como mostra a Figura 1. Marra e Huethorst (1991) realizaram este ensaio adicionando uma gota de álcool isopropílico no centro de uma placa contendo uma película de água. A água afastou-se rapidamente do solvente orgânico, surgindo imediatamente uma região seca no centro da placa. A perturbação ocasionada pelo álcool gerou um fluxo radial no sentido do fluido de maior tensão superficial (água).

Figura 1- Resposta de uma película fina de água após receber uma gota de álcool isopropílico



Fonte: Marra e Huethorst (1991)

O efeito Marangoni tem sido utilizado na secagem de alguns materiais da indústria microeletrônica e polimérica. Leenaars et al. (1990) apresentaram um novo processo de secagem de wafers de silício, empregado na produção de dispositivos semicondutores, baseado no efeito Marangoni que ficou conhecido como *Marangoni Drying*. O substrato a ser seco é retirado lentamente de um banho com água (etapa de purificação) e, ao mesmo tempo, nitrogênio gasoso com pequenas quantidades de compostos orgânicos é aspergido ao longo da sua superfície. O composto orgânico em contato com a película de água gera um gradiente de tensão superficial

que facilita o escoamento da água no sentido do recipiente, resultando num substrato completamente seco. Entre os compostos orgânicos utilizados no processo, os álcoois (2-propanol e 1-propanol) foram aqueles que apresentaram os melhores resultados.

Silva et al. (2012) realizou uma pesquisa no banco de dados da *Sciverse Scopus* sobre *Marangoni Drying* e encontrou 46 artigos, mas nenhum deles aplicados a produtos vegetais.

Pelo que pode ser observado na revisão bibliográfica, poucos estudos foram desenvolvidos utilizando o efeito Marangoni para acelerar a secagem e avaliar a qualidade de produtos vegetais, sendo que, nenhum estudo foi realizado até o momento utilizando plantas medicinais.

## 2.5 Guaco

No Brasil, a *Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker é uma espécie conhecida popularmente como Guaco ou Guaco-cheiroso. Possui características de uma erva trepadeira sublenhosa, de grande porte, perene e com folhas obtusas na base, como mostra a Figura 2. É nativa do sul do Brasil, contudo, pela popularidade do seu uso medicinal, foi sendo cultivada em vários outros estados (SIMÕES, 1989).

Figura 2- Espaldeira de Guaco cultivado no campo experimental do CPQBA\*



Fonte: Silva (2013a)

---

\* Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas.

O gênero *Mikania* pertence à família *Asteraceae* (*compositae*) do grande grupo das Angiospermas, do reino *Plantae*. É o gênero mais estável, embora as espécies sejam de difícil delimitação, devido à grande variabilidade morfológica que estas plantas apresentam. Existem aproximadamente 430 espécies distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais da América, sendo que 171 espécies são encontradas no Brasil (KING; ROBINSON, 1987 apud CZELUSNIAK et al., 2012).

O guaco vem sendo utilizado na medicina popular há muito tempo pela sua ação antiasmática, febrífuga, sudorífica, tratamento de reumatismo, nevralgia, entre outros. Há alguns estudos que comprovam que o guaco era utilizado pelos índios da América do Sul como antídoto de veneno de cobras e escorpiões (COSTA, 1967).

A folha do guaco, apresentada na Figura 3, é peciolada, oval-lanceolada, acuminada no ápice e de base arredondada ou subcordada. Mede de 10 a 15 cm de comprimento e pode chegar até 5 cm de largura. As margens são inteiras e um tanto sinuosas. O limbo é lúcido sobre ambas as páginas, sensivelmente lobado; contém de 3 a 5 nervuras básicas, oriundas do ápice do pecíolo, que mede de 3 a 6 cm de comprimento (OLIVEIRA et al. 2005).

Figura 3- Folha de Guaco



Fonte: Silva (2013b)

Em pesquisas realizadas no Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA) da Unicamp, coordenadas por Vera Lúcia Garcia Rehder, foi comprovada a ação do guaco (*Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker) contra câncer, úlcera e afecção por

microrganismo, além de prevenção da cárie e da placa bacteriana dos dentes. Segundo os pesquisadores, a ação contra a úlcera é consequência da diminuição da liberação de ácido estomacal, provocada pela cumarina (THEZOLIN, 2002).

Outra espécie conhecida como guaco é a *Mikania glomerata* Sprengel. Erva medicinal muito semelhante à *Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker, também empregada no tratamento de distúrbios respiratórios (BOLINA et al., 2009).

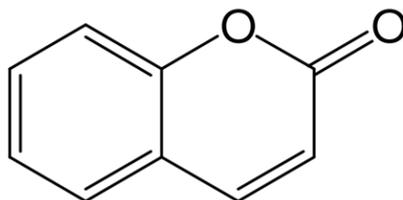
As duas espécies são encontradas na farmacopeia brasileira. A *Mikania glomerata* Sprengel foi inserida na 1ª edição da farmacopeia brasileira em 1929, já a *Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker foi adicionada mais recentemente na parte II da 4ª edição da farmacopeia brasileira, onde consta que a cumarina (1,2-benzopirona) é o seu marcador químico (ANVISA, 2005a).

Análises fitoquímicas realizadas por cromatografia de camada delgada dos extratos etanólicos obtidos das folhas da *Mikania glomerata* Sprengel e *Mikania laevigata* Schultz Bip. Ex Baker apresentaram quantidades significativas de cumarina (1,2-benzopirona), triterpenos/esteroides e heterosídeos flavônicos (BOLINA et al., 2009).

## **2.6 Cumarina**

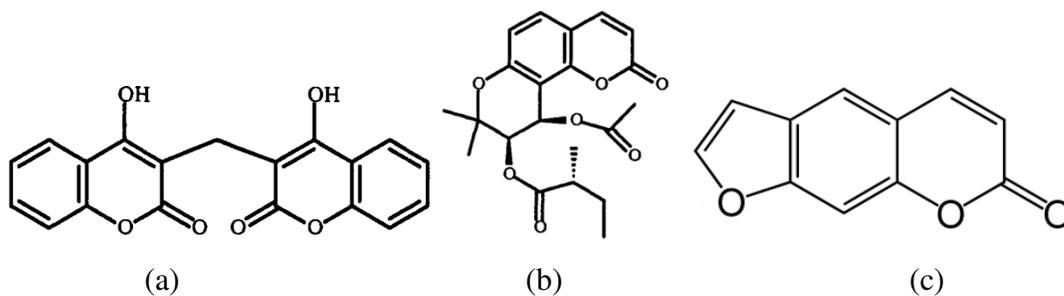
As cumarinas são de origem natural resultantes do metabolismo secundário, amplamente distribuídas nos vegetais, mas também podem ser encontradas em fungos e bactérias. Estruturalmente são lactonas originadas do ácido o-hidroxicinâmico (2H-1-benzopiran-2-ona), sendo o seu representante mais simples a cumarina (1,2- benzopirona), apresentada na Figura 4. Cerca de 1.300 cumarinas já foram isoladas de fontes naturais. Suas propriedades farmacológicas, bioquímicas e aplicações terapêuticas dependem dos seus padrões de substituição (EVANS, 1996). Na Figura 5 são apresentadas cumarinas com diferentes padrões de substituições e classificadas com as suas respectivas classes.

Figura 4- Cumarina (1,2- benzopirona).



Fonte: Ferreira (2008)

Figura 5- Principais classes de cumarinas



(a) Cumarina dimérica (dicumarol), (b) Piranocumarina (Visnadina), (c) Furanocumarina (Psoraleno).

Fonte: Sardari et al. (2000)

As cumarinas possuem uma distribuição limitada no reino vegetal e têm sido usadas para classificar as plantas de acordo com a sua presença (quimiotaxonomia). São encontradas nas famílias de plantas Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae e Fabaceae (HEINRICH et al., 2004; DEWICK, 2009).

As cumarinas aparecem normalmente como substâncias cristalinas incolores ou amarelas, são solúveis em solventes orgânicos (clorofórmio, éter dietílico, álcool etílico), bem como em ácidos graxos. Cumarina e seus derivados começam a sublimar em temperaturas próximas a 100 °C (LOZHKIN; SAKANYAN, 2006).

A biogênese das cumarinas pode ser induzida em resposta a um estresse biótico e abiótico, por uma deficiência nutricional, por mensageiros químicos como os hormônios vegetais ou por outros metabólicos externos (CABELLO-HURTADO et al., 1998).

As cumarinas sintetizadas pela planta para protegê-la de ataques de microorganismos, como bactérias e fungos, são chamadas de cumarinas fitoalexinas. Essas são em geral fitoalexinas antimicrobianas, por exemplo, a escopoletina é um tipo de cumarina sintetizada pela batata (*Solanum tuberosum*) após sofrer infecção por fungos (HEINRICH et al., 2004).

Leal et al. (2000) afirmaram a ação medicinal da cumarina sobre as vias respiratórias pelo efeito broncodilatador e anti-inflamatório, justificando o uso tradicional das plantas que apresentam esta substância.

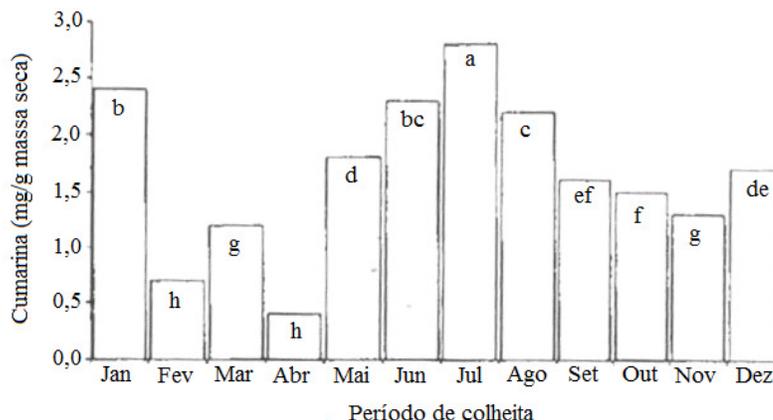
Outras cumarinas já são conhecidas há muito tempo na medicina, como a esculetina presente na casca da castanha da Índia (*Aesculus hippocastanum*), utilizada para tratamentos de fragilidade capilar, varizes, etc. A planta orelha-de-rato (*Hieracium pilosella*) contém umbeliferona que é usada para o tratamento de brucelose na medicina veterinária. *Khellin* é uma isocumarina que está presente naturalmente na planta Visnaga ou Erva-Palito (*Ammi visnaga*) que possui uma ação espasmolítica e vasodilatadora (HEINRICH et al., 2004).

O dicumarol (Figura 5) é uma substância constituída por duas moléculas de cumarina responsável pela ação anticoagulante e antivitamina K no sangue, evitando a formação de trombos, muito utilizado na indústria farmacêutica. Seu efeito medicinal foi descoberto por intermédio da morte de animais por hemorragia após o consumo da planta trevo doce (*Melilotus officinalis*) (HEINRICH et al., 2004; COSTA, 1967).

Pereira et al. (1998) realizaram experimentos de campo a fim de avaliar o rendimento da cumarina nas folhas de guaco cultivado em solos que apresentavam diferentes nutrientes. Os resultados obtidos mostraram que o rendimento da cumarina aumentou com a utilização de adubo orgânico no solo comparado com fertilizante inorgânico (NPK).

Em outro estudo realizado por Pereira et al. (2000) sobre o rendimento de cumarina obtido em diferentes partes da planta (raiz, caule, folha e flor) e em diferentes períodos de colheita, encontraram diferenças significativas, como mostra a Figura 6 e a Tabela 1. Os autores descobriram que a maior quantidade de cumarina está presente nas folhas colhidas no mês de julho.

Figura 6- Rendimento de cumarina das folhas de guaco colhida em diferentes meses.



Colunas com a mesma letra não são diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ).  
Fonte: Pereira et al. (2000)

Tabela 1- Rendimento de cumarina em diferentes partes do guaco

Órgão da planta	Cumarina (mg/g massa seca) <sup>1</sup>
Raiz	0,11±0,02 <sup>c</sup>
Caule	1,05±0,10 <sup>b</sup>
Folha	5,20±0,22 <sup>a</sup>
Flor	1,04±0,14 <sup>b</sup>

Média ± erro padrão: número seguido da mesma letra não são diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey ( $P \leq 0,05$ ). Fonte: Pereira (2000)

A cumarina foi amplamente utilizada como aromatizante em alimentos industrializados no passado. No entanto, com base em dados sobre toxicidade hepática verificada em ratos, a agência americana Food and Drug Administration (FDA) a classificou como substância tóxica, passando a considerar sua adição em alimentos como adulteração (EUA, 1989). Por outro lado, a Comissão Europeia permite a adição da cumarina em alimentos nos limites de concentrações indicadas no anexo II da Directiva Europeia (88/388/CEE), baseada em estudos que mostraram que o metabolismo do rato não é adequado para comparar com o metabolismo do ser humano e que a exposição da cumarina, a partir de alimentos e/ou de produtos cosméticos, não apresenta nenhum risco para a saúde (CE, 1991; LAKE, 1999).

Na indústria de produtos de limpeza e cosméticos, nunca houve problemas na utilização da cumarina pelas vantagens decorrentes do seu odor acentuado, estabilidade e baixo custo (KUSTER; ROCHA, 2007).

O processo de extração da cumarina das folhas de guaco pode ser realizado por vários métodos. Celeghini et al. (2001) realizaram um estudo sobre métodos de extração de cumarina de folhas de guaco, utilizando técnicas de maceração convencional, maceração com ultrassom, infusão e extração por fluido supercrítico. Foi observado nos resultados que as técnicas que apresentaram maiores concentrações de cumarina foram por maceração convencional e maceração com ultrassom, sendo que a técnica por maceração com ultrassom necessitou de apenas 20 min comparado com o período de 7 dias pelo método convencional.

Segundo Celeghini et al. (2001), a técnica por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) mostrou-se eficaz para determinação do teor de cumarina em extratos hidroalcoólicos.

## **2.7 Armazenamento de plantas medicinais**

O monitoramento da estabilidade das substâncias responsáveis pelo efeito terapêutico é um dos métodos mais eficazes para avaliação e prevenção de problemas relacionados à qualidade do produto durante a sua validade.

A estabilidade dos produtos farmacêuticos depende de fatores ambientais como temperatura, umidade e luz; e também das propriedades físicas e químicas das substâncias ativas, da sua composição, do processo de fabricação e das propriedades dos materiais de embalagem (ANVISA, 2005b).

Segundo a Anvisa (2010), o prazo de validade para comercialização de drogas vegetais é de um ano, estando isentas de apresentação de testes de estabilidade, porém pode ser aceito um prazo de validade maior, desde que o fabricante apresente resultados de ensaios de estabilidade que garantam a manutenção das características do produto no período proposto.

A Anvisa disponibiliza um guia para realização de estudos de estabilidade, no qual contempla diretrizes para estudos de estabilidade acelerada, estabilidade de acompanhamento e estabilidade de longa duração a fim de prever e determinar o prazo de validade do produto farmacêutico (ANVISA, 2005b). Os estudos são descritos a seguir:

**Estudo de estabilidade acelerada:** tem a finalidade de acelerar a degradação química ou mudanças físicas de um produto farmacêutico em condições forçadas de armazenamento. Os dados obtidos são usados para avaliar efeitos químicos e físicos prolongados em condições não

aceleradas e para avaliar o impacto de curtas exposições a condições fora daquelas estabelecidas no rótulo do produto, que podem ocorrer durante o transporte.

**Estudo de estabilidade de longa duração:** este estudo tem o objetivo de analisar as características físicas, químicas, biológicas e microbiológicas de um produto farmacêutico durante e, opcionalmente, depois do prazo de validade esperado. Os resultados são usados para estabelecer ou confirmar o prazo de validade e recomendar as condições de armazenamento.

**Estudo de estabilidade de acompanhamento:** é realizado para verificar se o produto farmacêutico mantém suas características físicas, químicas, biológicas, e microbiológicas conforme os resultados obtidos nos estudos de estabilidade de longa duração.

Embora o prazo de validade provisório possa ser determinado pelos estudos de estabilidade acelerada, o teste de estabilidade de longa duração, em tempo real, se faz necessário para validar a estabilidade pretendida.

Vários estudos com drogas vegetais indicam o decréscimo do rendimento do princípio ativo ou do óleo essencial com o tempo de armazenamento.

Costa et al. (2009) estudaram o efeito do tempo de armazenamento sobre o rendimento do metil-chavicol presente na biomassa seca de folhas inteiras e moídas de atoveram (*Ocimum selloi* Benth). As folhas foram embaladas em sacos de polipropileno, lacradas e armazenadas em local seco e escuro com temperatura média de 25 °C. O Metil-chavicol, composto majoritário presente nas folhas, esteve presente em maior quantidade nas folhas inteiras do que nas folhas moídas, apresentando um decréscimo ao longo do tempo de armazenamento. Simultaneamente, foi observado um aumento nas concentrações relativas de outros compostos como o metil-eugenol, b-cariofileno, germacreno D, biciclogermacreno, b-bisaboleno, espatulenol e óxido de cariofileno.

Silva et al. (2013) analisaram a variação do teor de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less. DC) seca armazenada em diferentes embalagens durante um ano. A planta foi seca à temperatura de 30°C, em estufa de circulação forçada de ar, até atingir a umidade de 10% e acondicionada em embalagens de polietileno de baixa densidade, papel kraft e vidro, e armazenadas em ambiente escuro com desumidificador de ar. Os resultados mostraram que as maiores variações no teor de óleo essencial ocorreram nas amostras armazenadas em embalagens de polietileno. Segundo os autores, pode ter ocorrido a perda gradual do aroma, uma vez que as embalagens de polietileno são permeáveis a muitos óleos essenciais.

Sankat e Maharaj (1996) avaliaram as características de coentro-bravo (*Eryngium foetidum* L.) após o armazenamento, com e sem embalagem, em ambientes com diferentes temperaturas (3, 10, 17 e 28°C); verificaram que a droga vegetal armazenada em embalagens de polietileno de baixa densidade apresentou menor degradação da clorofila e perda de odor.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos, equipamentos e materiais utilizados no trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Sólido Fluido (LPS) e no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química, na Universidade Estadual de Campinas. As análises químicas de quantificação da cumarina por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAI) na Faculdade de Engenharia de Alimentos, na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

#### 3.1 Matéria prima

O guaco utilizado nos ensaios foi produzido no campo experimental do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA) da UNICAMP, localizado na cidade de Paulínia/SP. Uma exsicata desta planta encontra-se depositada no Herbário da UNICAMP sob o número UEC 102046.

A colheita dos ramos (caules com folhas) era realizada manualmente com uma tesoura de poda, sempre no horário compreendido entre 8 e 9 h, sendo o material encaminhado imediatamente ao LPS para seleção, determinação do teor de água e realização dos experimentos de secagem. Para maior homogeneidade da matéria prima, a coleta abrangia os ramos da base ao ápice da planta. Todas as coletas foram realizadas na mesma planta para eliminar a influência de outros fatores que pudessem influenciar o estudo.

As folhas destinadas aos experimentos eram selecionadas, excluindo aquelas que apresentavam defeitos. O restante do material era embalado em sacos de polietileno, devidamente fechados e armazenados em refrigerador doméstico (Electrolux, modelo RE26, Brasil) na temperatura de aproximadamente 2°C para manter o teor umidade e os compostos voláteis presentes na planta.

Na Tabela 2 são apresentados os período do ano em que ocorreram as colheitas dos ramos de guaco para a realização dos experimentos deste trabalho.

Tabela 2- Período da colheita dos ramos de guaco

Colheita dos ramos de guaco	Período
Ensaio preliminares	03/2013 - 05/2013
Experimentos de secagem no túnel I	06/2013
Experimentos de secagem no túnel II	09/2013
Início dos experimentos de armazenamento	10/2013
Experimentos de secagem na estufa	11/2013

### 3.2 Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade das folhas de guaco foi realizada empregando o método gravimétrico. As análises foram realizadas em triplicata, em estufa a vácuo na temperatura de 70°C, com vácuo entre 90 - 93 kN/m<sup>2</sup>, por 24 h. A quantidade de compostos voláteis foram considerados desprezíveis em relação ao teor de umidade.

### 3.3 Sistemas de secagem utilizados nos experimentos

Os experimentos de secagem foram realizados em túnel de secagem e em estufa de circulação forçada de ar. No túnel foi realizada a secagem de folhas de guaco cortadas em dimensões de 5x5mm, com e sem a presença de etanol na sua superfície, em diferentes condições de temperatura e velocidade do ar. Na estufa, realizou-se a secagem dos caules e das folhas inteiras com e sem a presença de etanol na sua superfície, na melhor condição de temperatura encontrada no túnel.

#### 3.3.1 Controle e aquisição de dados no túnel de secagem

Nos experimentos realizados no túnel de secagem por convecção forçada, desenvolvido por Morais e Silva (2004), utilizou-se um porta-amostra elaborado especificamente para este trabalho. As medidas de variação de massa com o tempo e a temperatura do ar de secagem foram coletadas e controladas, respectivamente, pelo computador a cada 5 s, por meio do software LabVIEW 8 (National Instruments, Irlanda), cuja programação foi desenvolvido por Santos

(2008). A velocidade do gás de secagem foi medida no interior do túnel de secagem, na parte central de sua seção transversal, antes de iniciar a secagem.

Os principais componentes presentes no túnel de secagem (Figura 7) são:

1. Túnel de policarbonato: a célula de secagem é composta por um túnel de paredes de policarbonato com 1,7 m de comprimento e 0,175 m de largura e altura interna.

2. Ventilador compacto (cooler, comumente utilizado em computadores desktop para resfriamento do sistema): marca Ventisilva (Brasil), possui forma quadrada e compacta, com dimensões de 0,165 m x 0,165 m e potência de 40 W.

3. Sistema de Aquecimento: o gás de secagem é aquecido por um conjunto de seis resistências elétricas blindadas e aletadas, ajustando-se exatamente a largura do túnel, sendo três resistências de 250 W de potência cada, duas de 150 W e uma de 700 W de potência. A Figura 8 mostra o esquema de arranjo das resistências.

4. Equalizadores do fluxo de gás: são constituídos por um conjunto de telas de aço inoxidável com 0,41 mm de abertura de malha.

5. Porta-amostra com dimensões de 145 mm de diâmetro e 35 mm de profundidade, como mostrado na Figura 9. O porta-amostra ficava acoplado por um pequeno gancho presente na parte inferior da balança.

6. Balança eletrônica da marca GEHAKA (Brasil), modelo BG 400 e carga máxima de 404 g, com uma precisão de  $\pm 0,001$  g.

7. Relês de Estado Sólido: controlam o funcionamento do sistema de aquecimento e do ventilador, a partir do sinal de saída de um Controlador Lógico Programável (CLP). O modelo dos relês utilizados é M220 D15.

8. Controlador Lógico Programável (CLP): equipamento da marca MITSUBISHI ELETRIC da serie FX0, modelo FX0-20MR-ES (Japão), tem a função principal de comandar a lógica de funcionamento das resistências elétricas e do ventilador.

9. Fotoacopladores: fazem a comunicação entre o Controlador Lógico Programável (CLP) e o Sistema de Aquisição de Dados.

10. Sistema de Aquisição de Dados: o programa de aquisição de dados foi construído utilizando o software LabVIEW 8 (National Instruments, Irlanda). O programa faz a lógica de controle de algumas variáveis.

11. Microcomputador: o sistema de aquisição de dados (hardware e software) está acoplado a um microcomputador.

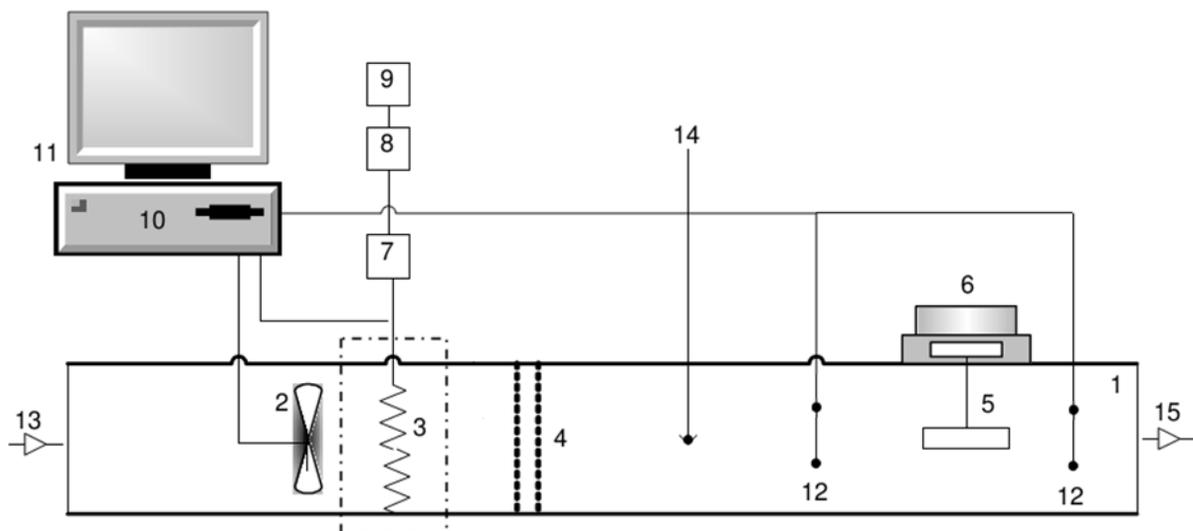
12. Termopares do tipo “T”: quatro (04) termopares na corrente do gás de secagem, dois (02) antes da amostra e dois (02) após, a fim de ser determinada a temperatura de bulbo seco do gás de secagem nesses pontos.

13. Entrada de ar.

14. Medida da velocidade por um termoanemômetro (Kimo Instruments, modelo VT 100, França) com uma precisão de  $\pm 0,05$  m/s.

15. Saída do gás.

Figura 7- Esquema do sistema implantado no túnel



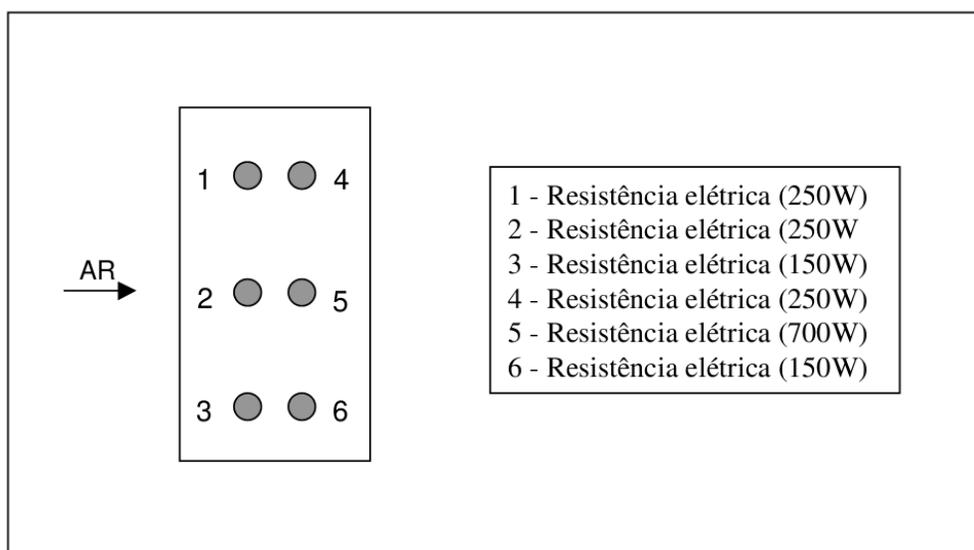
Fonte: Braga (2007)

A temperatura e a umidade relativa do local de realização dos experimentos foram registradas por um medidor eletrônico de temperatura e umidade relativa (Betha Eletrônica, modelo Umimi, Brasil). Esse equipamento era conectado diretamente a um computador permitindo que os dados fossem armazenados. A partir dos valores psicométricos do ambiente e da temperatura do ar de secagem, foi possível a obtenção de todas as propriedades psicométricas do ar de secagem, utilizando o programa GRAPSI, versão 8.1 (MELO et al., 2013).

A velocidade do ar de secagem foi controlada por meio da variação da abertura da portinhola de entrada de ar no equipamento e medida por um termoanemômetro (Kimo Instruments, modelo VT 100, França) com uma precisão de  $\pm 0,05$  m/s.

Antes de iniciar os ensaios, foi necessária a realização de testes preliminares no túnel a fim de ajustar o sistema de controle de acordo com as condições desejadas para a secagem. Como o controle da temperatura do ar de secagem é feito por resistências térmicas (Figura 8) que ligam e desligam ao longo do tempo, foram determinados os conjuntos de resistências responsáveis pela elevação da temperatura do ar e as responsáveis pelo controle e ajuste fino da temperatura de cada condição. Também foram realizados testes preliminares para encontrar um porta-amostra apropriado para a secagem das folhas, pois, anteriormente, o equipamento havia sido utilizado apenas para secagem de frutas.

Figura 8- Esquema das resistências elétricas no túnel de secagem.



Fonte: Santos (2008)

Figura 9- Porta-amostra utilizado no túnel de secagem



Fonte: Silva (2013c)

O conjunto de resistências encontrado para controlar o sistema de aquecimento conforme as condições de interesse para os experimentos de secagem são apresentados da Tabela 3.

Tabela 3- Sistema de resistências elétricas para o controle do aquecimento

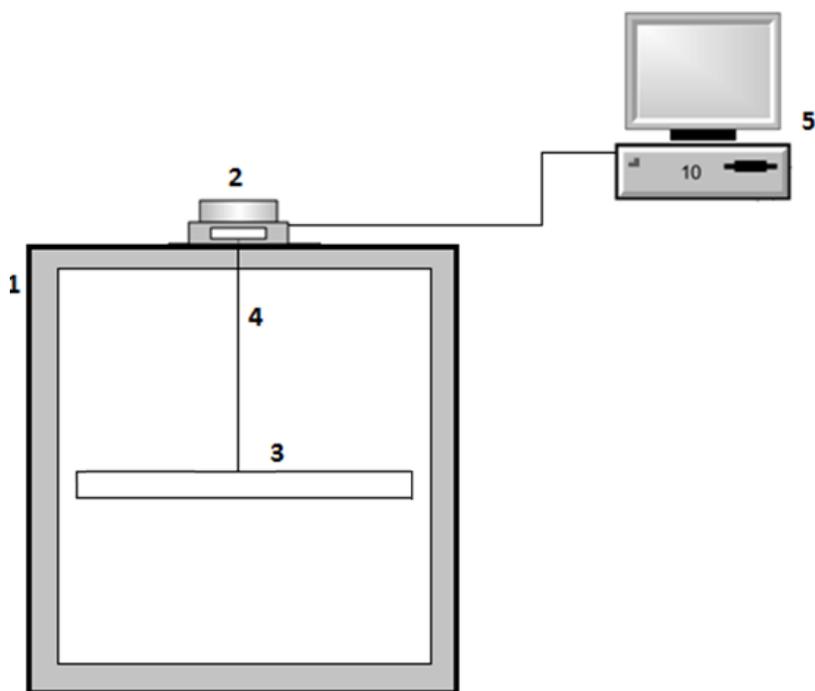
Temperatura (°C)	Velocidade do ar (m/s)	Resistências ligadas	Resistências no controle
50	0,42	6,5	1
50	0,84	6,5	3,4
60	0,42	6,5,3 e 2	1
60	0,84	6,5,3 e 2	1,4

### 3.3.2 Aquisição de dados na estufa com circulação forçada de ar

Foi desenvolvido um sistema de coletas de dados para a secagem do guaco na estufa com circulação forçada de ar. Os dados registrados na balança foram transferidos para o computador,

no intervalo de 1 s, por meio da porta serial tipo RS-232, utilizando o programa hyper terminal, aplicativo de comunicação livre do Sistema Operacional Windows XP (MICROSOFT, 2002). Na Figura 10 é apresentado o esquema montado.

Figura 10- Esquema do sistema implantado na estufa

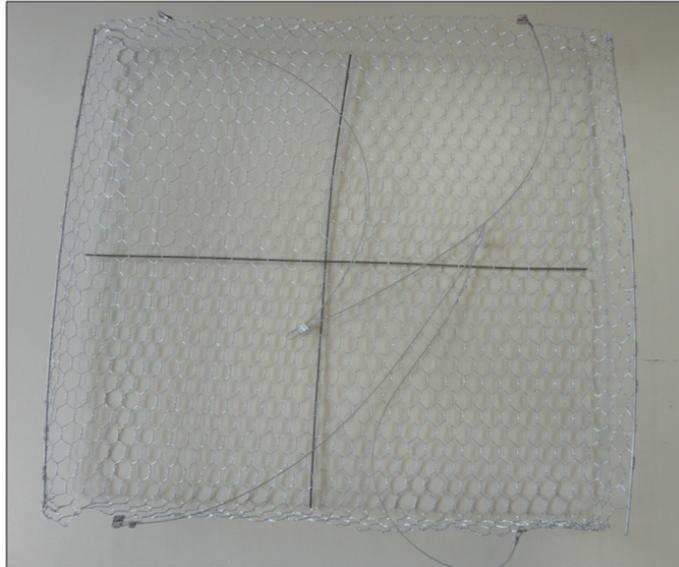


Fonte: Silva (2013d)

Os principais componentes presentes na estufa de secagem são:

1. Estufa com circulação e renovação de ar da marca TECNAL (Brasil), modelo TE 394/2.
2. Balança eletrônica da marca GEHAKA (Brasil), modelo BG 400 e carga máxima de 404 g, com uma precisão de  $\pm 0,001$  g.
3. Porta-amostra com dimensões de 4 cm de profundidade e seção quadrada de 42 cm x 42 cm, mostrado da Figura 11. Foram utilizadas estas dimensões para aproveitar o máximo possível da área disponível dentro da estufa. O porta-amostra ficou acoplado por um pequeno gancho presente na parte inferior da balança.
4. Haste de aço inoxidável com 9 cm de comprimento.
5. Microcomputador para coleta dos dados.

Figura 11- Porta-amostra utilizado na estufa com circulação de ar



Fonte: Silva (2013e)

A velocidade do ar de secagem foi medida no início da secagem pelo termoanemômetro (Kimo Instruments, modelo VT 100, França), colocado no centro da estufa, na mesma posição do porta-amostra. A temperatura e a umidade relativa do local de realização dos experimentos foram registradas pelo mesmo sistema explicado no item 3.3.1.

### **3.4 Ensaios preliminares**

Inicialmente, foram realizados ensaios de secagem no túnel com a finalidade de se observar o comportamento da cinética de secagem das folhas de guaco e definir os procedimentos experimentais deste estudo. De posse das amostras secas, realizaram-se os primeiros testes de moagem, classificação de partículas por peneiras, extração de cumarina e análises no HPLC. No moinho, padronizou-se o tempo de moagem igual a 10 s porque verificou-se que este período era suficiente para triturar toda a amostra. Com a finalidade de padronizar o tamanho de partículas utilizadas no processo de extração, a amostra triturada foi separada em peneiras no intervalo da série Tyler 40, 60, 80, 120, 170 e 230; e apenas as partículas retidas nas peneiras entre 120 e 230, que possuíam um diâmetro médio de Sauter igual a 0,107 mm, foram encaminhadas para extração. Segundo Foust et al. (1982), o diâmetro médio das partículas de Sauter é aplicado em todas as situações em que a área superficial por unidade de volume do sólido é importante, como

no caso da transferência de massa no processo de extração da cumarina. No processo de extração e análise no HPLC, definiu-se a quantidade de amostra e solvente necessário para determinação do teor de cumarina. O volume de solvente e a quantidade de folha utilizada foram de 5 mL e 0,15 g, respectivamente, pois verificou-se que em quantidades acima de 0,15 g de amostra eram necessárias várias diluições na solução para a realização da análise cromatográfica. A extração de cumarina foi realizada em triplicata, desta forma, foi necessária a quantidade total de 0,45 g de folhas trituradas. Maiores detalhes destes equipamentos e dos métodos utilizados são apresentados no item 3.8.

A partir destes ensaios preliminares, percebeu-se que as folhas de guaco frescas deveriam ser cortadas para permitir que uma quantidade suficiente, equivalente a 9 g, fosse disposta no porta-amostra e possibilitasse a realização do processo de secagem em camada delgada (atingindo a massa de aproximadamente 1,9 g), moagem, separação por peneiras (atingindo a massa de aproximadamente 0,55 g), extração e determinação do teor de cumarina no HPLC.

Nos ensaios foi verificado que a velocidade máxima do ar fornecido pelo túnel de secagem, correspondente a 0,84 m/s, não provocou movimento brusco nas folhas cortadas dispostas no porta-amostra. A observação do comportamento do material no interior do secador foi realizado visualmente por meio de um visor localizado na parede lateral próximo ao porta-amostra.

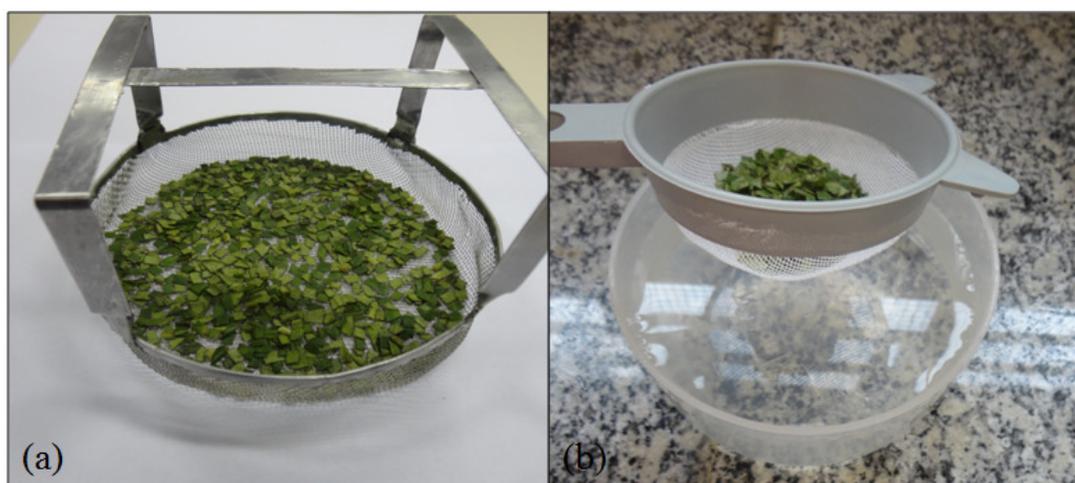
Em relação aos experimentos realizados com etanol, foi necessário desenvolver um procedimento para aplicá-lo nas folhas. Nos experimentos de secagem realizados por Braga e Silva (2010) para abacaxi, Correa et al. (2012) para banana e Silva et al. (2012) para maçã, abacaxi e banana, a aplicação do etanol na superfície das frutas era realizada com auxílio de um pincel, no entanto, não foi possível utilizar o mesmo procedimento nas folhas de guaco pela sua fragilidade estrutural. Então, optou-se por mergulhar as folhas cortadas no etanol durante 5 s a temperatura ambiente.

### **3.5 Experimentos de secagem no túnel**

Os experimentos de secagem eram realizados em dois dias consecutivos, com e sem a presença de etanol na superfície das folhas, respectivamente, para minimizar os efeitos de pós-colheita e nos mesmos turnos para minimizar os efeitos das condições ambientais pelo fato de não existir o controle da umidade relativa durante o processo.

As folhas destinadas aos experimentos eram separadas manualmente dos caules e flores, selecionadas (excluindo aquelas que apresentavam defeitos) e cortadas em dimensões de 5x5 mm, em seguida, eram arranjadas no porta-amostra de tal maneira que não ficassem superpostas umas as outras, garantindo o contato direto do ar de secagem com a sua superfície, conforme mostrado pela Figura 12. Nos experimentos de secagem com presença de etanol, as folhas cortadas foram mergulhadas em etanol (álcool etílico absoluto, Furlab) a temperatura ambiente por um tempo de 5 s, imediatamente antes de serem colocadas no porta-amostra e introduzidas no túnel de secagem. As amostras ganharam massa após o mergulho devido a presença do etanol na sua superfície.

Figura 12- Amostras de folhas de guaco



(a) Amostras de folhas cortadas no porta-amostra. (b) Pré-tratamento: imersão das folhas no etanol. Fonte: Silva (2013f)

As amostras foram secas até atingir o teor de umidade de aproximadamente 10% (b.u.), valor recomendado pelas farmacopeias para materiais vegetais (FARIAS, 2004).

Os ensaios foram realizados conforme o planejamento experimental fatorial completo, com três variáveis em dois níveis de variação, apresentado na Tabela 4. Escolheram-se os níveis de temperatura do ar que proporcionaram os maiores rendimentos de cumarina nas folhas de guaco nos estudos de secagem realizados por Radünz et al. (2012) e Pereira et al. (2000). Pela facilidade de controle, foi utilizada a velocidade do ar máxima fornecida pelo túnel de secagem e a metade do seu valor.

Tabela 4- Planejamento experimental fatorial completo da secagem das folhas de guaco

Experimento	Temperatura (°C)	Velocidade do ar (m/s)	Presença de etanol
1	50	0,42	Sim
2	60	0,42	Sim
3	50	0,84	Sim
4	60	0,84	Sim
5	50	0,42	Não
6	60	0,42	Não
7	50	0,84	Não
8	60	0,84	Não

As amostras desidratadas foram acondicionadas em sacos de polietileno, devidamente fechadas e armazenadas em local seco à temperatura ambiente até iniciarem-se os experimentos de extração e, posteriormente, determinar o rendimento de cumarina.

O planejamento experimental da Tabela 4 foi realizado duas vezes, com amostras colhidas nos meses de junho e setembro de 2013.

### 3.6 Experimentos de secagem na estufa com circulação forçada de ar

Com a finalidade de avaliar a influência do etanol num processo de secagem semelhante ao realizado pela indústria e pelos agricultores, decidiu-se realizar experimentos de secagem das folhas inteiras e dos caules de guaco na estufa com circulação forçada de ar.

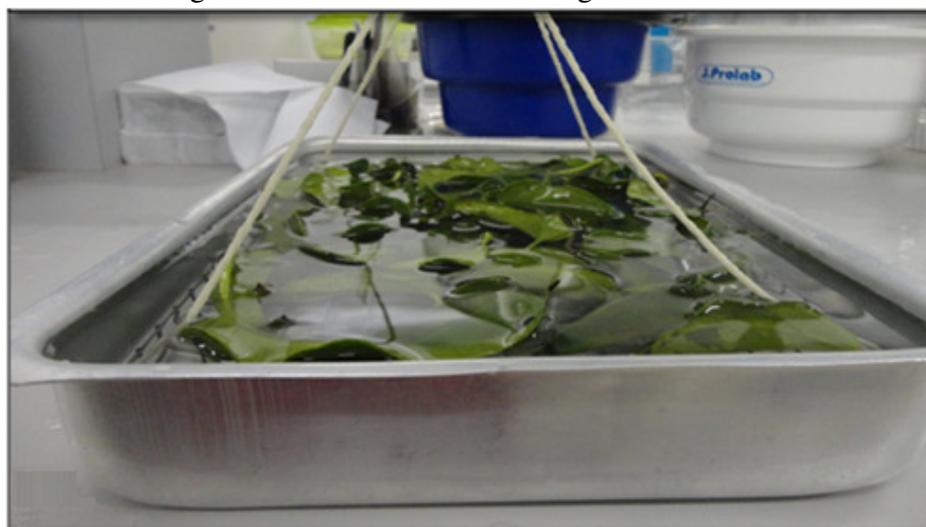
Os experimentos foram realizados conforme as condições apresentadas na Tabela 5. Foi escolhida a temperatura de 50°C porque apresentou o maior rendimento de cumarina nos experimentos realizados no túnel de secagem. A velocidade medida no interior da estufa foi de 0,1 m/s.

Tabela 5- Condições experimentais de secagem do caule e das folhas (inteiras) de guaco

Parte da planta	Temperatura (°C)	Velocidade do ar (m/s)	Presença de etanol
Folhas	50	0,1	Sim
Folhas	50	0,1	Não
Caules	50	0,1	Sim
Caules	50	0,1	Não

As folhas foram separadas dos caules e flores, dispostas no porta-amostra (Figura 11) na sua forma íntegra e encaminhadas para secagem. A proporção mássica das folhas em relação aos ramos de guaco colhidos para este experimento foi de 53%. Nos experimentos de secagem com a presença de etanol, as folhas foram mergulhadas em etanol (álcool etílico absoluto, Furlab) a temperatura ambiente por um tempo de 5 s, utilizando-se um suporte que pode ser visto na Figura 13 e 14, imediatamente antes de serem colocadas no porta-amostra e introduzidas na estufa.

Figura 13- Imersão de folhas de guaco no etanol



Fonte: Silva (2013g)

Padronizou-se o tamanho dos caules em 15 cm de comprimento para realização dos experimentos de secagem. O pré-tratamento com etanol foi o mesmo realizado com as folhas, conforme apresentado na Figura 14.

Em todos os experimentos, o material foi seco até atingir a umidade próxima a 10 % (b.u). A massa das folhas e dos caules de guaco utilizado nos experimentos foi semelhante.

Figura 14- Imersão dos caules de guaco no etanol



Fonte: Silva (2013h)

### **3.7 Armazenamento das folhas de guaco**

#### **3.7.1 Preparação das amostras**

Para o estudo referente ao armazenamento, as folhas recém-colhidas, após passarem pelo processo de seleção, foram submetidas na sua forma íntegra ao processo de secagem, com e sem etanol, na estufa de circulação forçada de ar na temperatura de 50°C e velocidade de 0,1 m/s até atingir o teor de umidade de 10% (b.u.). Optou-se por realizar a secagem na estufa pela necessidade de uma quantidade grande de amostras.

Cada amostra continha aproximadamente 2,5 g de folhas secas distribuídas uniformemente em embalagem de polietileno de baixa densidade (Talge, N6, Brasil) com dimensões de 12x12 cm e selada mecanicamente (Seladora Haramura, Brasil), como mostrada na Figura 15. Ao todo, foram preparadas 24 amostras, 12 amostras destinadas ao armazenamento em atmosfera normal (condições ambientais) e a outra parte destinada ao armazenamento em atmosfera acelerada, conforme apresentado na Tabela 6.

Figura 15- Amostra de folhas de guaco embalada



Fonte: Silva (2013i)

### 3.7.2 Condições de armazenamento

Para monitorar a estabilidade da cumarina nas folhas de guaco foram utilizadas as condições de armazenamento recomendadas pelo guia de realização de estudos de estabilidade da Anvisa (2005b).

O estudo foi realizado com as folhas armazenadas em atmosfera normal (AN) e em atmosfera acelerada (AA), como apresentado na Tabela 6. Em relação a atmosfera acelerada, foram utilizadas as condições de armazenamento para materiais sólidos e acondicionados em embalagens semipermeáveis, conforme recomendado pela Anvisa (ANVISA, 2005b).

Tabela 6- Condições de armazenamento das amostras de folhas de guaco secas

Condições	Amostras secas com etanol	Folhas secas sem etanol	T (°C)	UR (%)	Luminosidade
* AN	6	6	ambiente	ambiente	natural
** AA	6	6	40	75	baixa

\* atmosfera normal

\*\* atmosfera acelerada

As amostras armazenadas em atmosfera normal foram dispostas em uma bancada. As condições ambientes foram registradas pelo medidor eletrônico de temperatura e umidade relativa (Betha Eletrônica, modelo Ummi, Brasil). As amostras armazenadas em atmosfera acelerada foram acondicionadas (cada uma) em frasco fechado com solução saturada de cloreto de sódio (cloreto de sódio P.A., Labsynth) para formar uma atmosfera com umidade relativa de 75% (GREENSPAN, 1977), e inseridas em estufa na temperatura de 40°C, conforme apresentado pela Figura 16. A temperatura e as soluções saturadas de cloreto de sódio foram monitoradas durante o período de armazenamento.

O período de armazenamento das amostras estudadas é de 6 meses, iniciou-se no mês de outubro de 2013 e finalizou-se no mês de abril 2014. A cada 30 dias, uma amostra de cada condição de secagem e armazenamento era retirada para extração e determinação do teor de cumarina. Estes processos foram realizados conforme apresentado nos itens 3.8 e 3.9, respectivamente.

Figura 16- Armazenamento das amostras em atmosfera acelerada



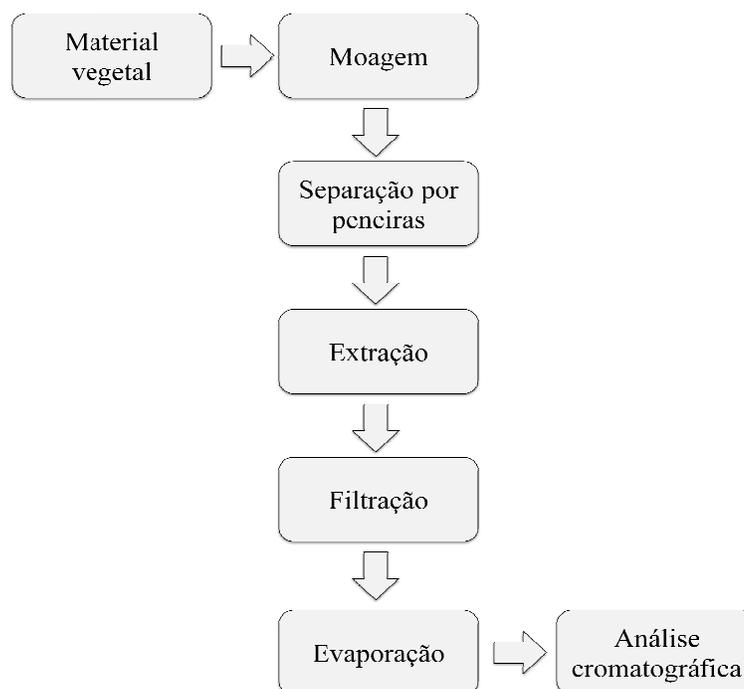
Fonte: Silva (2013j)

### 3.8 Extração da cumarina

Para extração da cumarina do material vegetal investigado, foi empregado o método de maceração com banho ultrassônico utilizando como solvente o etanol (álcool etílico absoluto, Furlab), metodologia proposta por Celeghini et al. (2001) que apresentou ótimos resultados em relação ao teor de cumarina nas folhas de guaco.

O fluxograma apresentado na Figura 17 mostra as principais etapas do processo de extração de cumarina que foram utilizados.

Figura 17- Fluxograma das principais etapas da extração



Nos experimentos descritos no item 3.5, a extração da cumarina ocorreu após 72 h da secagem das folhas com e sem o pré-tratamento. Este intervalo foi estabelecido para eliminar a influência da diferença do tempo de armazenamento das folhas secas sobre o rendimento de cumarina e garantir que os processos de moagem e peneiramento pudessem ser realizados.

As folhas secas foram moídas em moinho de facas (IKA Labortechnik, modelo A10, Alemanha) por um tempo de 10 s e classificadas no separador Sonic Sifter (Advantech MFG, modelo L3P-26, Estados Unidos) utilizando peneiras com a padronização da série de Tyler: 40,

60, 80, 120, 170, 230 e peneira cega. Os ensaios de cada amostra foram realizados pelo tempo de 10 min na frequência média do equipamento, transcorrido este tempo, apenas o material retido nas peneiras entre 120 e 230 era separado e encaminhado para extração. Este procedimento foi realizado para padronizar o tamanho de partículas no processo extração.

Em aproximadamente 0,15 g de amostras moídas e classificadas, foi adicionado 5 mL de etanol (álcool etílico absoluto, Furlab) e colocada em banho (água) ultrassônico (Unique, modelo USC 5000, Brasil) à temperatura ambiente por 20 min. Não foi realizado processo de amostragem porque a quantidade de partículas retidas nas peneiras era semelhante à quantidade de partículas utilizadas na extração.

O extrato foi filtrado para reter a amostra e submetê-la novamente ao processo de maceração com banho ultrassônico. Todos os experimentos de extração foram realizados em triplicata.

Os extratos foram concentrados na temperatura de 60°C e vácuo de 175 mBar, por um evaporador rotativo (IKA, modelo RV10 Control, Brasil) a 100 RPM, conectado a uma bomba de vácuo (Fisatom, modelo 825T, Brasil) hermeticamente fechada. O extrato concentrado foi diluído com acetonitrila (grau HPLC, J. T. Baker) a volumes de 5 mL ou 10 mL em balão volumétrico âmbar.

Na Figura 18 são apresentados todos os equipamentos utilizados no processo de extração.

Figura 18- Equipamentos utilizados no processo de extração.



(a) Moinho, (b) Banho ultrassônico, (c) Separador sonic sifter, (d) Evaporador rotativo. Fonte: Silva (2013k)

### 3.9 Determinação da cumarina

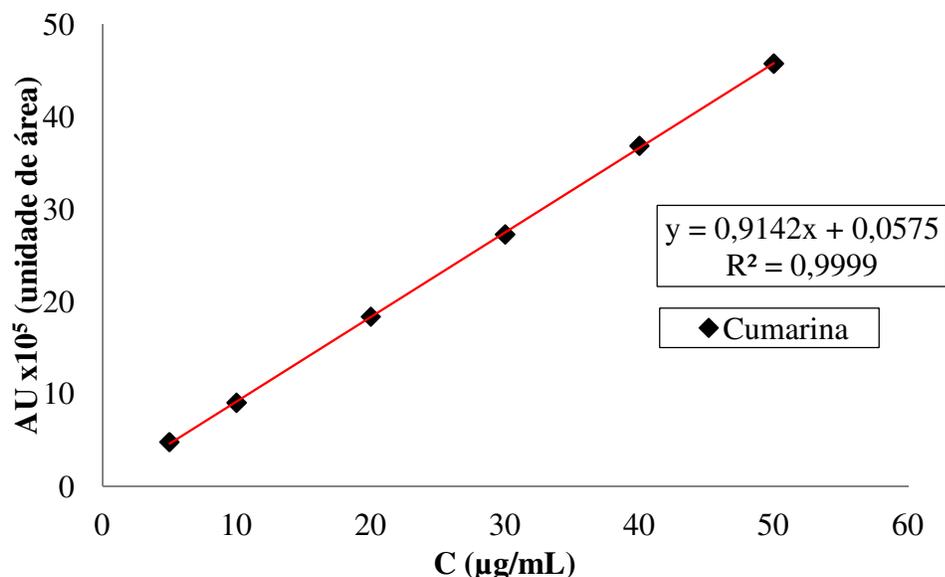
O teor de cumarina foi determinado pelo método analítico desenvolvido por Celeghini et al. (2001)<sup>1</sup>. Foi utilizado um cromatógrafo (Shimadzu, LC-10, Japão) acoplado ao detector UV (Shimadzu, Photodiodearray -SPD-M20A, Japão) com comprimento de onda igual a 274 nm, coluna SunFire C8 (75 mm x 4,6 mm x 3,5  $\mu$ m), bomba (Shimadzu, LC 10 AD, Japão), sistema de dados (Shimadzu, LC-Work Station Class LC-10, Japão), temperatura de 25°C, com fase móvel composta por acetonitrila (grau HPLC, J. T. Baker):água grau Milli-Q (40:60) num fluxo de 1 mL/min, no modo isocrático, injetando um volume de amostra de 20  $\mu$ L.

Para a análise quantitativa da cumarina foi utilizado o método padrão externo. Este método permitiu comparar a área da cumarina obtida nos cromatogramas das amostras das folhas de guaco com as áreas obtidas pelas soluções do padrão de cumarina (1,2-benzopirona grau HPLC, Sigma) de concentrações conhecidas, iguais a 1, 10, 20, 30, 40 e 50  $\mu$ g/mL. Com as áreas

<sup>1</sup> O método analítico não foi validado conforme o procedimento de validação de métodos analíticos estabelecido pela Anvisa (2003), no entanto, este método já foi utilizado em vários estudos e publicado em revistas científicas.

geradas pelos padrões e as suas respectivas concentrações, foi possível gerar a curva de calibração apresentada na Figura 19. O valor de correlação encontrado na curva foi de 99,99%, indicando validade do método nos intervalos de concentração.

Figura 19- Curva de calibração do padrão cumarina (1,2- benzopirona)



### 3.10 Caracterizações das folhas secas

Após a realização dos experimentos no túnel de secagem, percebeu-se que as folhas secas com etanol apresentavam algumas características diferentes das folhas secas pelo processo convencional, como cor e forma geométrica, então, resolveu-se realizar algumas análises para auxiliar no estudo.

Foram registradas imagens das folhas pelo microscópio estereoscópio (National, DC4-456H, Estados Unidos), análise de cor por meio do colorímetro portátil (Hunter L,a,b; Miniscan XE 45/0-L, Estados Unidos) usando a escala L\*, a\*, b\* do sistema CIELab 1976 e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS, modelo LEO 440i, Inglaterra). Essas análises foram realizadas apenas nas amostras secas com e sem etanol nas condições operacionais de 50°C e 0,42 m/s.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Cinética de secagem

##### 4.1.1 Experimentos realizados no túnel

Para análise da cinética de secagem, foram apresentados apenas os resultados obtidos nos experimentos de secagem no túnel II (Tabela 2). Os experimentos foram realizados nas condições ambientes e de secagem apresentados na Tabela 7. A partir dos valores da variação de massa das amostras com o tempo, obtidos nos experimentos, foram construídas as curvas de cinética de secagem. Para a construção destas curvas foi determinado a massa total evaporada em base seca ( $X$ ) nos diferentes tempos de secagem. A umidade das folhas frescas utilizadas nos experimentos foi igual a 81,2% (b.u). No que diz respeito à massa total, devido ao mergulho das folhas de guaco no etanol, a transferência de massa não foi apenas pela vaporização da água, mas também pela vaporização do etanol.

O sistema de aquisição de dados foi programado para coletar os valores de massa em intervalos de 5 s, com isso foi armazenado um elevado número de pontos. Caso todos os pontos fossem utilizados para a construção da curva de secagem, uma linha contínua seria gerada e os pontos experimentais não poderiam ser observados no gráfico. Dessa forma, utilizaram-se apenas pontos registrados em intervalos maiores.

As amostras foram secas até atingir, aproximadamente, 10% de umidade (b.u.), mas para um estudo mais detalhado das cinéticas de secagem, foi escolhido o maior valor da umidade final das folhas nos experimentos de secagem, equivalente a 11,8%, para fixar as outras curvas de secagem e possibilitar a comparação das diferentes condições experimentais. Também são apresentados na Tabela 7, os valores de umidade ( $X_0$ ) das amostras, podendo-se observar que nos experimentos realizados com etanol, houve um ganho de massa devido a adição do mesmo.

Na Figura 20 são mostradas as curvas de secagem com e sem etanol, obtidas nos ensaios realizados à temperatura de 50°C e velocidade de 0,42 m/s e 0,84 m/s. Já na Figura 21 são

apresentadas as curvas de secagem com e sem etanol, obtidas a temperatura de 60°C e velocidade de 0,42 m/s e 0,84 m/s. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice 1.

Tabela 7- Experimentos de secagem de folhas de guaco realizados no túnel.

Experimento	Condições ambientes		Condições de Secagem					
	T (°C)	UR (%)	T (°C)	V (m/s)	*UR (%)	Presença de etanol	**X <sub>0</sub> (kg /kg de sólido seco)	Tempo (min)
1	25±0,04	59±0,14	50	0,42	15	Sim	6,004	101
2	24±0,01	55±0,12	60	0,42	8	Sim	6,022	65
3	25±0,01	58±0,06	50	0,84	15	Sim	5,623	90
4	25±0,01	59±0,14	60	0,84	9	Sim	5,150	80
5	24±0,05	60±0,13	50	0,42	15	Não	4,319	120
6	24±0,01	57±0,14	60	0,42	6	Não	4,319	101
7	25±0,04	53±0,13	50	0,84	14	Não	4,319	97
8	25±0,00	51±0,13	60	0,84	8	Não	4,319	94

\* calculada pelo software Grapsi utilizando a temperatura e umidade relativa do ar ambiente, e a temperatura de secagem.

\*\* umidade inicial nas amostras com etanol, corresponde a água mais o etanol.

Figura 20- Cinética de secagem de folhas de guaco com e sem etanol, a 50°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s

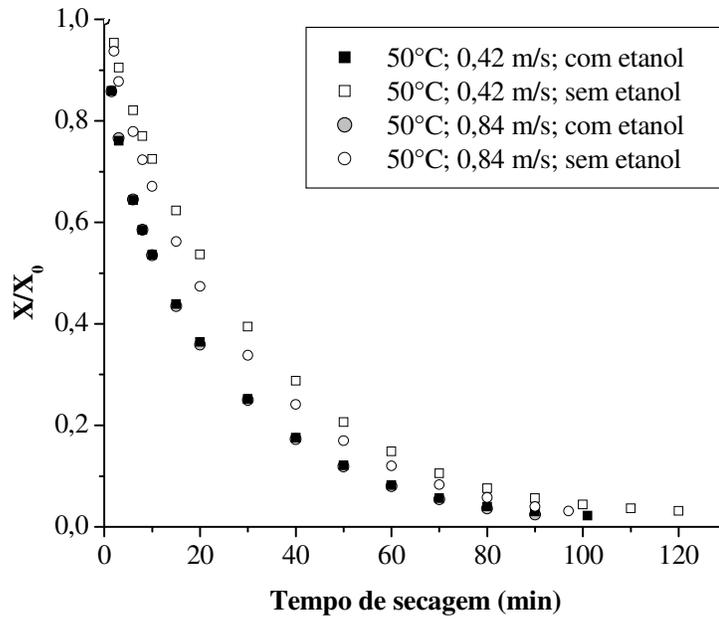
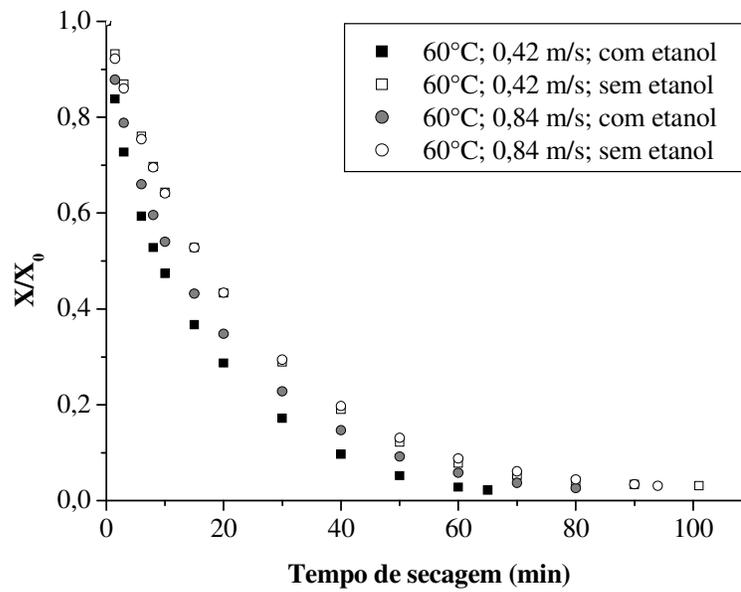


Figura 21- Cinética de secagem de folhas de guaco com e sem etanol, a 60°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s

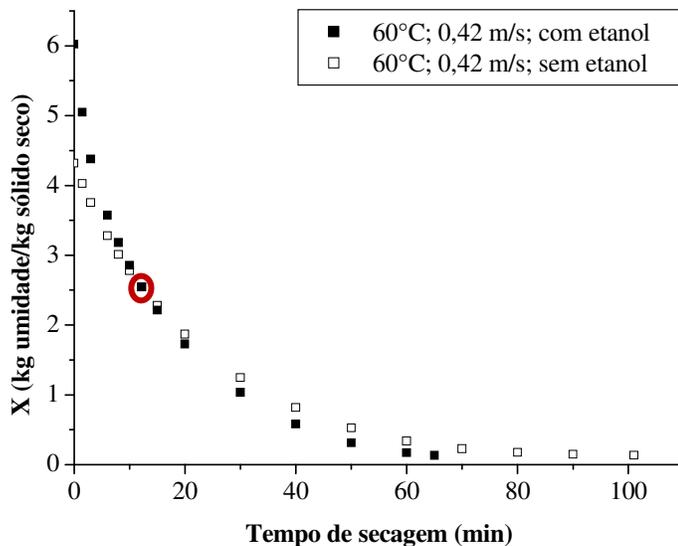


Analisando os dados apresentados na Tabela 7 e as cinéticas de secagem das Figuras 20 e 21, percebe-se que nos experimentos realizados com etanol comparando com os experimentos realizados sem etanol, nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar, o tempo de secagem para alcançar o mesmo teor de umidade foi menor. Nos trabalhos realizados por Braga e Silva (2010) para abacaxi, Correa et al. (2012) para banana e Silva et al. (2012) para maçã, abacaxi e banana também foram encontrados os menores tempo de secagem nos experimentos realizados com etanol. A aceleração do processo de secagem das folhas de guaco com etanol presente na superfície pode ser devido ao efeito Marangoni, como sugerido por Silva et al. (2012) para abacaxi.

Vale ressaltar que nos experimentos de secagem realizados por Braga e Silva (2010), Correa et al. (2012) e Silva et al. (2012), o etanol foi adicionado por pincelamento, promovendo uma fina película de etanol sobre as amostras.

Observando a variação do teor de umidade com o tempo de secagem (Apêndice 1), verificou-se que em, aproximadamente 15 min, a umidade das amostras secas com etanol igualaram-se a umidade das amostras secas pelo processo convencional. Na Figura 22 é possível verificar este evento nos experimentos realizados a 60°C e 0,42 m/s. Nos primeiros minutos, provavelmente, ocorreu a evaporação do etanol em excesso presente na superfície das folhas e a partir do momento que apenas uma película deste composto orgânico ficou em contato com a água presente na superfície das folhas, pode ter iniciado a aceleração da evaporação da água pelo efeito Marangoni.

Figura 22- Cinética de secagem de folhas de guaco com e sem etanol – tempo de secagem para igualar as umidades



Como comentado anteriormente, o teor de umidade inicial das amostras com etanol foi maior (Tabela 7) devido o processo de imersão, o qual ocasionou uma maior quantidade de etanol na superfície das amostras do que a técnica de pincelamento, a quantidade de etanol adicionada foi em média 2,335 g para 9 g de amostra. Provavelmente, a umidade das amostras (abacaxi, banana e maçã) tratadas pela técnica de pincelamento, igualou-se a umidade das amostras secas pelo processo convencional em menos tempo (inferior a 15 min) devido a pouca quantidade de etanol presente na sua superfície.

As maiores diferenças nos tempos de secagem dos experimentos realizados com e sem etanol ocorreram nas condições de velocidade do ar de 0,42 m/s, tanto na temperatura de 50°C quanto a 60°C. Isso foi verificado nos experimentos 1 e 2 comparados com os experimentos 5 e 6, onde foi encontrado uma redução de tempo na ordem de 16% e 35%, respectivamente.

Na Tabela 7 observa-se uma redução do tempo de secagem com o aumento da temperatura em todos os experimentos, com maior destaque nas amostras que receberam tratamento com etanol.

O aumento da velocidade do ar proporcionou um menor tempo de secagem em todos os experimentos de secagem sem etanol. Nos experimentos realizados com etanol, foi possível perceber este comportamento apenas nos experimentos 1 e 3, com a temperatura do ar a 50°C. Nos experimentos 2 e 4 foi encontrado um comportamento atípico. Isso pode estar associado com

a evaporação do etanol presente na superfície das folhas do experimento 4 após o processo de imersão até ser conduzido ao túnel de secagem, conforme pode ser verificado na Tabela 7, onde o  $X_0$  no experimento 2 era de 6,022 g/g sólido seco e  $X_0$  no experimento 4 era de 5,15 g/g sólido seco.

As curvas de taxa de secagem em todas as condições do planejamento experimental fatorial completo (Tabela 4) estão apresentadas nas Figuras 23 e 24. Nos experimentos realizados com etanol foram encontrados os maiores valores das taxas de secagem, realizados nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar, como já era esperado. No início do processo, quando a amostra entrou em contato com o ar de secagem, foi aquecida (primeiro minuto) até atingir o período de taxa de secagem constante, que não foi possível observar claramente, e iniciar o período de taxa decrescente que foi predominante no processo. O período de taxa constante é praticamente inexistente, provavelmente, pela desconsideração da redução da área de transferência de massa durante a secagem das folhas, como discutido no trabalho de May e Perré (2002).

Figura 23- Taxa de secagem de folhas de guaco com e sem etanol, a 50°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s

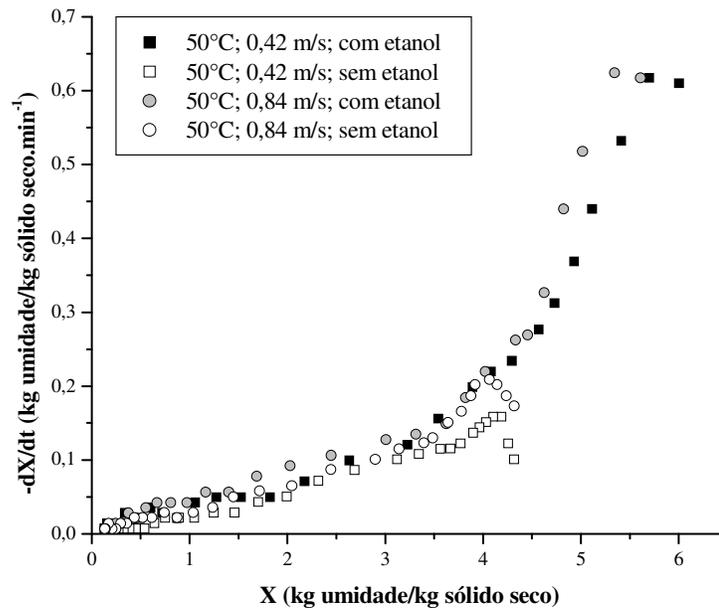
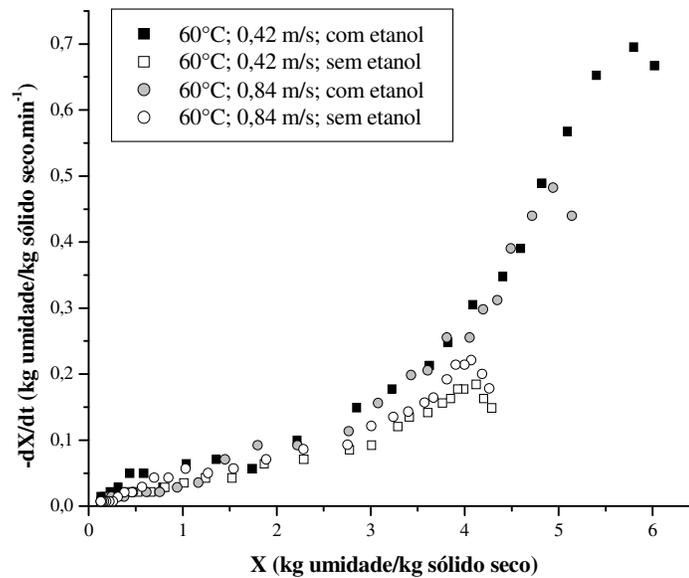


Figura 24- Taxa de secagem de folhas de guaco com e sem etanol, a 60°C; 0,84 m/s e 0,42 m/s



Nas Figuras 23 e 24 é possível verificar que as taxas de secagem dos experimentos realizados com etanol foram maiores no início da secagem e na medida em que o tempo passou foram aproximando-se às taxas de secagem dos experimentos realizados sem etanol.

O aumento da velocidade proporcionou o aumento da taxa de secagem, sendo mais expressivo nos experimentos realizados sem etanol nas condições de 50°C e 0,42 m/s para 50°C e 0,84 m/s.

Na Figura 24 foi observado o mesmo comportamento, a taxa de secagem dos experimentos realizados com etanol foram superiores aos experimentos realizados pelo processo convencional, nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar. O aumento da velocidade proporcionou os maiores valores da taxa de secagem nos experimentos de secagem convencional, porém nos experimentos realizados com etanol ocorreu o comportamento atípico explicado anteriormente.

Comparando as curvas das taxas de secagem dos apresentados nas Figuras 23 e 24, percebe-se que nos experimentos realizados na temperatura de 60°C (Figura 24), as taxas de secagem dos experimentos com etanol foram predominantemente superiores às taxas de secagem dos experimentos sem etanol até atingir umidades (b.s.) mais baixas do que nos experimentos realizados na temperatura de 50°C (Figura 23).

#### 4.1.2 Experimentos realizados na estufa de circulação forçada de ar

Os ensaios de secagem dos caules e das folhas inteiras foram realizados segundo as condições ambientes e de secagem apresentadas na Tabela 8.

O experimento de secagem foi encerrado quando as amostras atingiram, aproximadamente, 10 % de umidade (b.u.), mas para um estudo mais detalhado das cinéticas de secagem, foi escolhido o maior valor da umidade final das folhas nos experimentos de secagem, igual a 11,27%, para fixar as outras curvas de secagem e possibilitar a comparação das diferentes condições experimentais. A Figura 25 mostra as curvas de secagem com e sem etanol, obtidas nos ensaios realizados à temperatura de 50°C e velocidade de 0,1 m/s. As cinéticas de secagem das folhas de guaco são apresentadas com o conteúdo de massa evaporada (b.s.) em função do tempo. A umidade das folhas e dos caules frescos nos experimentos com etanol foram 82,3% e 77,3%, respectivamente, enquanto nos experimentos sem etanol foram 81,7% e 77,6%, respectivamente. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice 1.

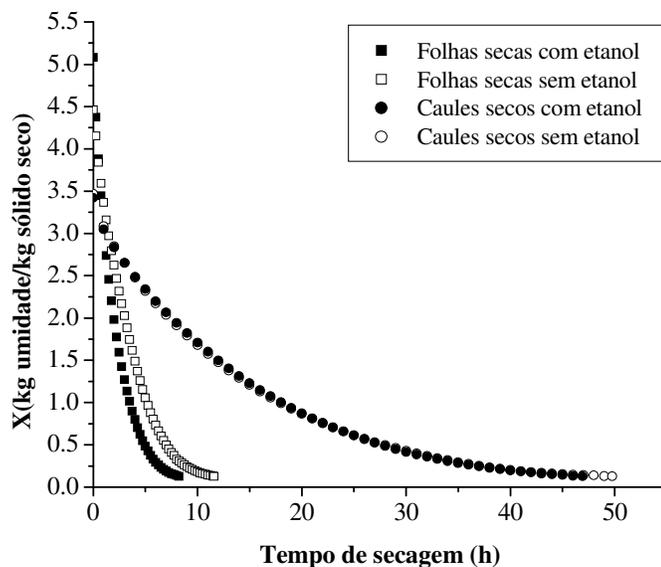
Tabela 8- Experimentos de secagem realizados na estufa de circulação forçada de ar

Ensaio	Condições ambientes			Condições de secagem				
	Amostras	T (°C)	UR (%)	T (°C)	*UR (%)	Presença de etanol	**X <sub>0</sub> (kg /kg sólido seco)	Tempo (h)
1	Folhas	24±0,5	64±2,0	50	15	Sim	5,081	8,2
2	Folhas	24±0,6	66±2,2	50	16	Não	4,461	11,6
3	Caules	20±0,8	58±3,0	50	11	Sim	3,419	46,9
4	Caules	21±0,8	57±2,1	50	11	Não	3,467	49,8

\* calculada pelo software Grapsi utilizando a temperatura e umidade relativa do ar ambiente, e a temperatura do ar de secagem.

\*\* umidade inicial nas amostras com etanol, corresponde a água mais o etanol em base seca.

Figura 25- Cinética de secagem dos caules e das folhas (inteiras) de guaco secos com e sem etanol, em estufa de circulação forçada de ar



Os resultados apresentados na Figura 25 e na Tabela 8 mostram que nos experimentos realizados com etanol, o tempo de secagem para alcançar o mesmo teor de umidade foi menor, tanto para folhas como para caules. Mostrando, mais uma vez, a influência do etanol na aceleração da evaporação da água.

O efeito do etanol foi maior nos experimentos de secagem realizados com as folhas inteiras, onde a redução no tempo de secagem foi igual a 29%, porém nos experimentos realizados com o caule a redução foi de apenas 5,8%. Isso pode estar relacionado com a estrutura fibrosa, com a menor área de transferência de massa e, principalmente, com a forma cilíndrica apresentada pelo caule que permite o escoamento do etanol que, conseqüentemente, pode ter dificultado a ação do etanol, considerando que o seu efeito está relacionado com um fenômeno de superfície.

O tempo de secagem das folhas inteiras foi muito superior ao tempo de secagem das folhas cortados e secas no túnel. A redução do tamanho das folhas aumentou a área de contato com o ar de secagem e permitiu que a evaporação da água fosse mais rápida. Vale lembrar, que a velocidade do ar na estufa era de 4 a 8 vezes menor que no túnel, variável muito importante no processo. O efeito da redução do tamanho das folhas também foi observado por Martinazzo et al. (2010) no estudo de secagem com folhas de capim-limão em diferentes tamanhos (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf).

Com os resultados deste estudo, observou-se que o tempo de secagem dos caules foram aproximadamente 5 vezes o tempo de secagem das folhas de guaco. No item 4.2.2 serão apresentados os baixos valores de cumarina encontrado nos caules comparados com as folhas. Sabe-se que a secagem é um processo que consome muita energia, então, deve ser avaliado se é válido secar guaco na forma de ramos (folhas com caule) como é realizado atualmente pelos produtores.

## 4.2 Rendimento da cumarina

### 4.2.1 Experimentos realizados no túnel

Os valores dos rendimentos de cumarina encontrados nas folhas de guaco após os experimentos de secagem I e II (Tabela 2) são apresentados na Tabela 9, juntamente com o teor de umidade final (b.u).

Tabela 9- Rendimento de cumarina de folhas de guaco após secagem no túnel

Experimento	Condições de secagem			Experimentos de secagem I *		Experimentos de secagem II **	
	T (°C)	V (m/s)	Presença de etanol	X <sub>f</sub> (%)	Cumarina (mg/g)	X <sub>f</sub> (%)	Cumarina (mg/g)
1	50	0,42	Sim	9,43	4,44	10,4	3,27
2	60	0,42	Sim	8,79	3,32	7,2	2,85
3	50	0,84	Sim	8,05	4,32	10,2	2,29
4	60	0,84	Sim	9,32	3,68	9,9	2,42
5	50	0,42	Não	9,63	3,82	10,7	1,34
6	60	0,42	Não	9,70	2,30	11,4	1,84
7	50	0,84	Não	9,49	2,91	8,8	1,82
8	60	0,84	Não	11,15	2,99	9,9	1,84

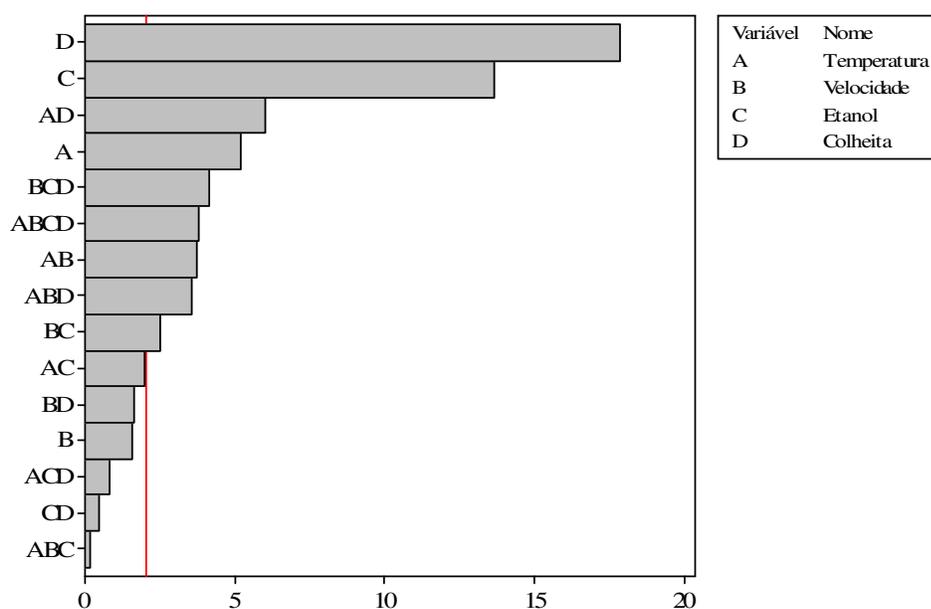
\* guaco colhido em 06/2013

\*\* guaco colhido em 09/2013

Analisando os dados da Tabela 9, percebe-se que o teor de umidade das folhas de guaco após os experimentos de secagem (com e sem etanol) não influenciou no rendimento de cumarina, por exemplo, as amostras dos experimentos 1 e 5 alcançaram teores de umidade muito próximos, mas diferentes rendimentos de cumarina, já as amostras dos experimentos 2 e 6 apresentaram diferentes teores de umidade, onde o maior rendimento de cumarina foi encontrado na amostra com o menor teor de umidade.

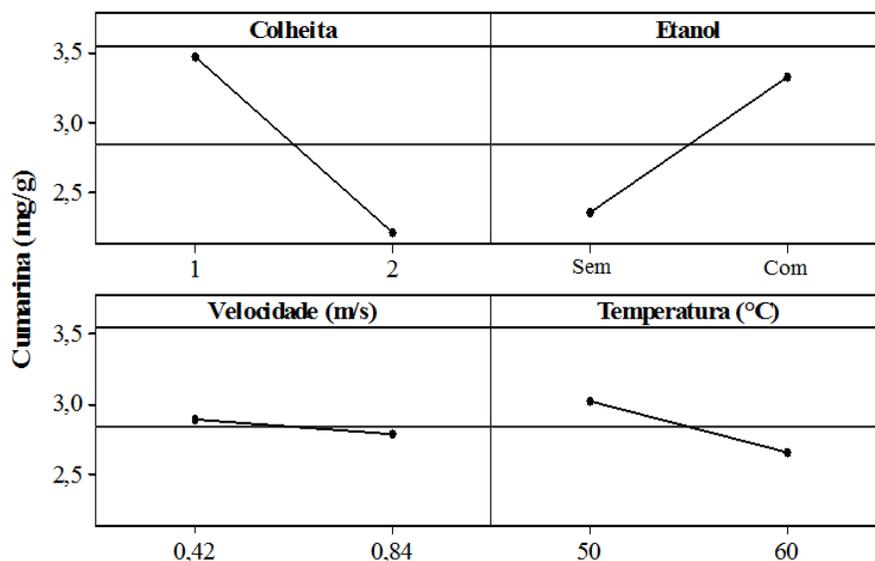
A fim de analisar a influência das variáveis no rendimento de cumarina, tratou-se estatisticamente os dados e determinou-se o efeito de cada uma das variáveis. Na Figura 26 pode ser visualizado o diagrama de Pareto das variáveis do processo tendo o rendimento de cumarina como resposta, aquelas que foram estatisticamente significativas estão à direita da reta vertical, sendo que esta reta é indicativa do limite de confiança de 95%. O objetivo inicial do trabalho não era analisar o efeito do período da colheita no rendimento de cumarina, mas como os experimentos de secagem foram repetidos com folhas de guaco colhidas em meses diferentes, ela tornou-se uma variável na análise dos resultados.

Figura 26- Diagrama de Pareto do planejamento experimental proposto tendo como resposta a cumarina.



Com o intuito de facilitar a visualização e a interpretação dos resultados, estão apresentadas na Figura 27, formas gráficas que ilustram o efeito das variáveis no rendimento de cumarina.

Figura 27- Efeitos principais do período da colheita de guaco, presença de etanol, temperatura e velocidade do ar de secagem no rendimento de cumarina.



Analisando a Figura 26, as variáveis que apresentaram efeito estatisticamente significativo, num intervalo de confiança de 95%, foram o período da colheita do guaco, a presença de etanol, a temperatura e algumas interações entre as variáveis.

Pela Figura 27, pode ser verificado que o guaco colhido no mês de junho (1) proporcionou os maiores rendimentos de cumarina em relação ao mês de setembro, confirmando os maiores rendimentos de cumarina obtido das folhas secas nos experimentos de secagem I observados na Tabela 9. Pereira et al. (2000) realizaram um estudo sobre a variação do rendimento de cumarina das folhas de guaco durante os meses do ano e, também, encontraram os maiores rendimentos de cumarina no mês de junho comparado ao mês de setembro.

Nos resultados apresentados pela Tabela 9 é possível verificar que os maiores rendimentos de cumarina foram encontrados nas folhas de guaco secas com etanol, a análise estatística dos dados apresentada pelas Figuras 26 e 27 confirmam o seu efeito significativo e positivo, respectivamente. Este maior rendimento de cumarina pode estar relacionado com o menor tempo de secagem encontrado nos experimentos realizados com etanol comparados com os experimentos de secagem convencionais, nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar. Nos estudos de secagem realizados por Radünz et al. (2012) e Pereira et al. (2000) também foram encontrados os maiores valores de cumarina nas folhas de guaco expostas por menos tempo ao ar de secagem, os autores acreditam que o longo tempo de secagem pode beneficiar a

ação enzimática e microbiana nas folhas de guaco, que são responsáveis pela alteração, na maioria das vezes, da composição química do tecido da planta.

Outro aspecto importante na análise da Figura 27 é o efeito negativo da temperatura no rendimento de cumarina. Este comportamento indica que a secagem realizada na temperatura de 60°C pode ter ocasionado a degradação térmica da molécula de cumarina.

Analisando a velocidade isoladamente na Figura 26, percebe-se que ela foi a única variável que não apresentou efeito significativo no rendimento de cumarina nos níveis estudados, por outro lado, esteve presente na maioria das interações entre as variáveis que apresentaram efeitos significativos.

#### 4.2.2 Experimentos realizados na estufa de circulação forçada de ar

Os rendimentos de cumarina encontrados nas amostras secas após os experimentos de secagem realizados na estufa de circulação forçada de ar são apresentados na Tabela 10, juntamente com teor de umidade final (b.u). Os resultados mostram que os maiores rendimentos de cumarina foram obtidos nos caules e nas folhas de guaco secas com etanol que ficaram em contato com o ar de secagem por menos tempo, da mesma forma que ocorreu com as amostras secas no túnel.

Tabela 10- Rendimento de cumarina das folhas e caules de guaco após a secagem na estufa

Experimento	Amostras	Presença de etanol	X <sub>f</sub> (%)	Cumarina (mg/g)
1	Folhas	Sim	11,27	8,82
2	Folhas	Não	10,20	7,92
3	Caules	Sim	10,26	3,26
4	Caules	Não	11,15	2,55

O rendimento de cumarina encontrado nos caules foi inferior aos valores encontrados nas folhas de guaco, cerca de 3 vezes maior. Pereira et al. (2000) também encontraram baixos valores de cumarina nos caules em relação as folhas.

Comparando os valores do rendimento de cumarina encontrados nas folhas secas no túnel (Tabela 9) e nas folhas secas na estufa (Tabela 10) é possível perceber uma diferença significativa entre os processos. O corte das folhas (secas no túnel) pode ter facilitado a perda da cumarina pela ruptura da cutícula lisa que desempenha proteção mecânica na superfície das folhas (ESAU, 1974), bem como ter aumentado a área de transferência de massa disponível para o processo de secagem.

#### 4.2.3 Experimentos de armazenamento de folhas de guaco

Sabe-se que o rendimento de cumarina nas folhas de guaco é o fator determinante para a sua comercialização. O estudo da influência do tempo de armazenamento na quantidade de cumarina está completamente relacionado com a qualidade da droga vegetal. Na Figura 28 são apresentados os resultados da estabilidade da cumarina em função do tempo de armazenamento na atmosfera acelerada e normal. A Figura 29 apresenta a variação da umidade relativa e da temperatura ambiente durante o período de armazenamento das amostras de guaco.

Figura 28- Rendimento de cumarina em função do tempo de armazenamento

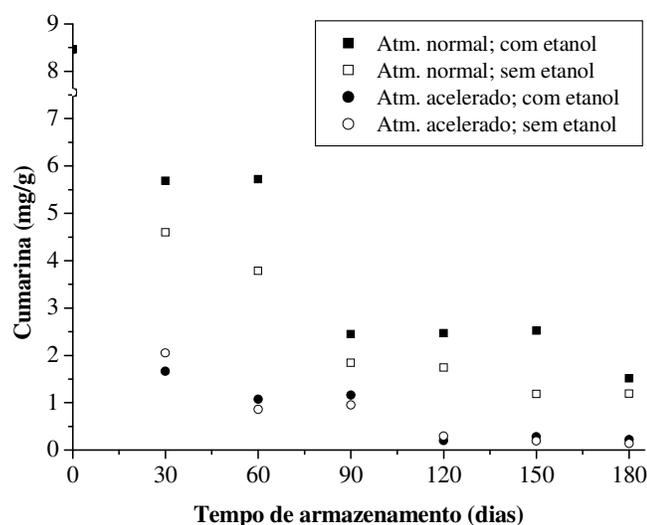
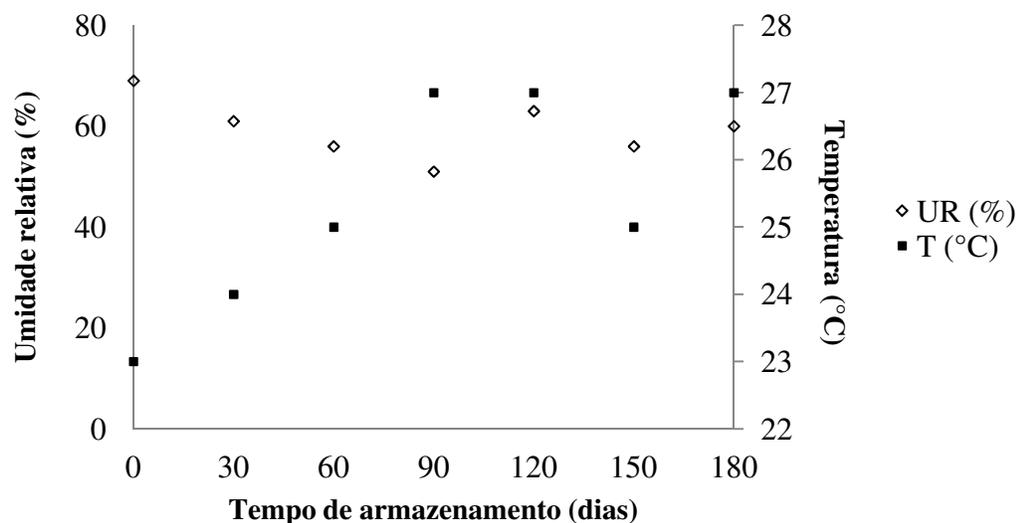


Figura 29- Variação da umidade relativa e da temperatura durante o período de armazenamento das amostras de guaco em atmosfera normal



Analisando os resultados apresentados na Figura 28, percebe-se que o rendimento de cumarina está diminuindo ao longo do tempo. No período de 30 dias já é possível afirmar que a perda da cumarina é maior nas amostras armazenadas no ambiente controlado e agressivo (temperatura de 40°C e UR de 75%), onde houve uma diminuição de 80% nas amostras secas com etanol e 72% nas amostras secas sem etanol. No entanto, as amostras armazenadas em atmosfera ambiente, sem controle de temperatura e UR, a perda da cumarina foi menor, no período de 30 dias ocorreu uma queda de 33% nas amostras secas com etanol e de 40% nas amostras secas sem etanol. No período de 90 dias houve uma queda brusca do teor de cumarina nas amostras armazenadas em atmosfera normal, permanecendo constante nos 30 dias subsequentes. Nas amostras armazenadas em atmosfera acelerada, após o tempo de armazenamento de 120 dias, não foi observado variação significativa do teor de cumarina.

Os resultados dos teores de cumarina após o período de armazenamento de 6 meses mostraram uma perda de 82% para as folhas secas com etanol e de 84% para as folhas secas sem etanol armazenadas em atmosfera normal, já nas folhas armazenadas em atmosfera acelerada foi encontrado uma perda de 97% para as folhas secas com etanol e de 98% para as folhas secas sem etanol. O resultados do teor de cumarina encontrados para folhas secas sem etanol e armazenadas em atmosfera normal estão de acordo com os resultados encontrados no estudo realizado por

Rocha et al. (2008), onde foi encontrado uma perda de 81% do teor de cumarina em folhas secas interias de guaco (*Mikania glomerata*) armazenadas pelo tempo de 150 dias.

Segundo a Anvisa (2005a), o guaco é considerado uma droga vegetal enquanto possuir no mínimo 0,1% de cumarina, desta forma, as amostras armazenadas em atmosfera normal pelo período de 6 meses estão de acordo com as exigências legais (0,15% para as folhas secas com etanol e 0,12% para as folhas secas sem etanol). Porém, as amostras armazenadas em atmosfera acelerada apresentaram o teor de cumarina mínimo somente pelo prazo de 90 dias (0,12% para as folhas secas com etanol e 0,1% para as folhas secas sem etanol), indicando a sua vulnerabilidade a elevados valores de temperatura e umidade relativa do ar.

Aplicando os princípios de cinética é possível estimar o prazo de validade da droga vegetal, ou seja, o tempo durante o qual haverá no mínimo 0,1% de cumarina nas folhas de guaco. A cinética de uma reação diz respeito à velocidade específica de reação, que indica a intensidade de degradação ou alteração que o composto sofreu em determinado tempo (GIL et al., 2010).

A partir dos resultados obtidos do teor de cumarina nas amostras armazenadas em atmosfera normal, foram utilizados modelos matemáticos visando determinar a ordem da reação de degradação: reação de ordem zero (concentração *versus* tempo), reação de primeira ordem (logaritmo natural da concentração *versus* tempo) e reação de segunda ordem (inverso da concentração *versus* tempo).

A cinética de degradação da cumarina de melhor ajuste foi a de primeira ordem, pois apresentou os coeficientes de correlação linear (R) mais próximo de 1. As constantes de velocidade de degradação (k) encontradas no modelo foram utilizadas para determinar o prazo de validade do produto, que foi calculado considerando o teor de cumarina inicial presente nas folhas de guaco e o teor de cumarina mínimo exigido pela Anvisa. As equações utilizadas para o cálculo do prazo de validade foram: Eq. 1 para folhas secas com etanol e Eq. 2 para folhas secas sem etanol. A Tabela 11 apresenta os valores da constante de velocidade (k) e o prazo de validade encontrado para as folhas de guaco.

$$T = \frac{2,135}{k} \quad [1]$$

$$T = \frac{2,021}{k} \quad [2]$$

Tabela 11- Valores de k e o prazo de validade das folhas de guaco armazenadas em atmosfera normal

Amostras	k (dias <sup>-1</sup> )	Tempo (dias)
folhas secas com etanol	0,0091	235
folhas secas sem etanol	0,0108	187

Analisando os resultados da Tabela 11, verifica-se que as folhas secas com etanol apresentaram um prazo de validade superior ao encontrado para as folhas secas sem etanol, 235 a 187 dias, respectivamente. Mesmo assim, nenhuma das amostras alcançou o prazo de validade de 1 ano, concedido pela Anvisa (2010) para drogas vegetais sem a necessidade de apresentar testes de estabilidade.

### 4.3 Caracterização das folhas secas

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da análise de cor das amostras de folhas secas no túnel de secagem, nas condições de temperatura de 50°C e velocidade de 0,42 m/s. Os valores de C\* (Chroma) e de h (ângulo de tonalidade) foram calculados por meio das coordenadas cromáticas a\* e b\* obtidas na análise de cor.

Tabela 12- Análise de cor das folhas secas no túnel

Secagem	Coordenadas cromática			C*	h
	L*	a*	b*		
Com etanol	25,26	0,25	15,66	15,66	89°
Sem etanol	29,78	-2,03	17,34	17,46	97°

Analisando o parâmetro L\*, que indica luminosidade, pode-se observar que as folhas secas com etanol apresentaram-se mais escuras comparadas às folhas secas pelo processo convencional.

Em relação ao parâmetro  $h$ , que indica o ângulo da cor, podendo variar de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , o valor de  $89^\circ$  encontrado para as folhas secas com etanol corresponde a cor amarelo alaranjado, enquanto o valor de  $97^\circ$  encontrado para as folhas secas sem etanol corresponde a cor amarelo esverdeado.

Quanto ao parâmetro  $C^*$  (chroma), que revela a intensidade da cor, as folhas secas pelo processo convencional foram as que apresentaram o maior valor. Nos estudos realizados por Braga e Silva (2010) foi observado o contrário, as fatias de abacaxi secas com etanol e armazenadas por 10 dias apresentaram menor degradação de cor.

Na Figura 30 são apresentadas as imagens das folhas que foram submetidas à análise de cor, onde é possível observar que as folhas secas sem etanol apresentam uma cor mais esverdeada, conforme discutido nos parágrafos anteriores. A descoloração está, provavelmente, associada à perda da clorofila no processo de imersão das folhas cortadas no etanol antes dos experimentos de secagem.

Figura 30- Imagem das folhas de guaco no estereomicroscópio

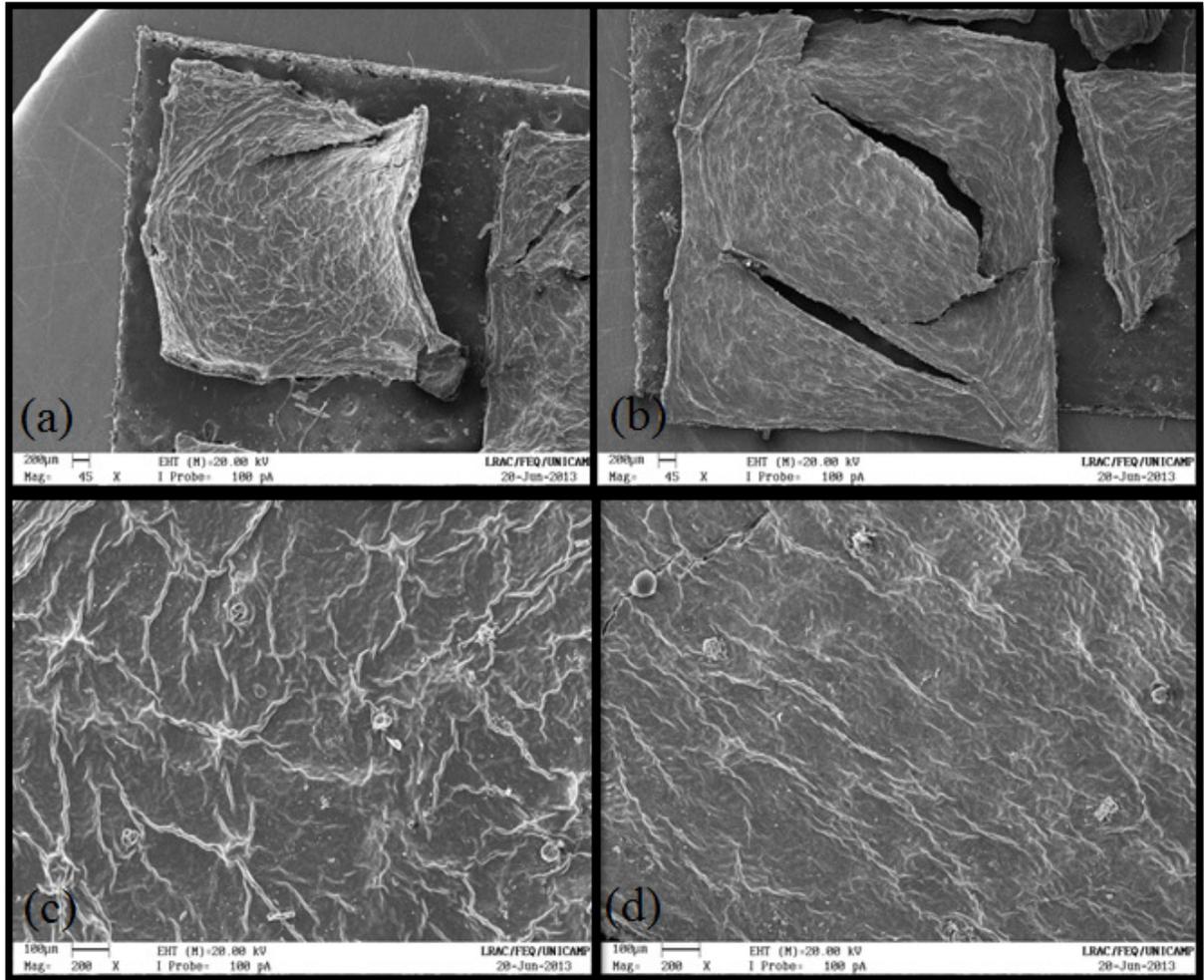


(a)- Imagem das folhas secas com etanol, (b) Imagem das folhas secas sem etanol

A partir das micrografias ilustradas pela Figura 31 (a) e (b) é possível observar que as folhas secas com etanol encolheram-se e deformaram-se mais que as folhas secas sem etanol. Também, pode ser observado na Figura 31 (c) e (d) que as folhas secas com etanol apresentaram uma superfície foliar mais rugosa. Estes efeitos podem ser uma consequência da rápida evaporação da umidade das folhas que não permitiu que o ar entrasse nos seus poros, ocasionado

um colapso. Braga e Silva (2010) também observaram o encolhimento mais pronunciado nos abacaxis secos com etanol.

Figura 31- MEV da superfície das folhas secas no túnel



(a) Imagem das folhas secas com etanol aumentada 45 vezes, (b) imagem das folhas secas sem etanol aumentada 45 vezes, (c) Imagem das folhas secas com etanol aumentada 200 vezes, (d) imagem das folhas secas sem etanol aumentada 200 vezes.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Nos resultados de secagem de folhas de guaco no túnel foi observado que nos experimentos realizados com etanol, nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar, a evaporação da umidade foi mais intensa, sendo que, o menor tempo de secagem foi encontrado na temperatura de 60°C e na velocidade de 0,42 m/s. No estudo de secagem de folhas inteiras realizados na estufa, também foram encontrados os menores tempos de secagem nos experimentos realizados com etanol.

Na análise do princípio ativo, foi visto que os experimentos de secagem das folhas com etanol realizados no túnel, nas mesmas condições de temperatura e velocidade do ar, propiciaram os maiores rendimentos de cumarina, obtendo-se o maior valor na temperatura de 50°C e velocidade de 0,42 m/s. No estudo de secagem de folhas inteiras realizados na estufa, também foi obtido o maior rendimento de cumarina nas amostras secas com presença de etanol.

No estudo da cinética de secagem e do rendimento de cumarina dos caules e das folhas inteiras de guaco realizados no túnel, foi possível verificar que os caules apresentaram baixos rendimentos de cumarina e longos tempos de secagem em relação às folhas, indicando que deve ser analisado se a realização da secagem de guaco na forma de ramos é válido para a comercialização de drogas vegetais.

Em relação ao estudo de estabilidade, foi observado que ocorre a degradação da cumarina ao longo do tempo em ambos os processos, sendo mais pronunciado nas amostras secas sem etanol e em atmosfera acelerada.

Embora ocorra a degradação de cor e um encolhimento mais acentuado nas folhas secas, o etanol pode trazer muitos benefícios na produção de drogas vegetais, tanto na redução dos custos com a energia necessária para realização da secagem quanto no aumento do rendimento de cumarina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFISA. Associação Brasileira das Empresas do Setor Fitoterápico. **Questões burocráticas e falta de recursos para inovação causam entraves à produção nacional de medicamentos fitoterápicos**, 2010. Disponível em: <[http://www.abifisa.org.br/noticias\\_ver.asp?news=3619](http://www.abifisa.org.br/noticias_ver.asp?news=3619) > Acesso: em 7 de agosto de 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução-RE n. 899, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial da República Federativa da Brasil**, Brasília, jun. 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Fascículo 6 da Parte II da 4ª Edição da Farmacopéia Brasileira. Resolução-RDC n. 313, de 25 de outubro de 2005. **Diário Oficial da República Federativa da Brasil**, Brasília, p. 23, out. 2005a.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para a realização de estudos de estabilidade. Resolução n. 1, de 24 de julho de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, ago. 2005b.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre a notificação de drogas vegetais junto à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e dá outras providências. Resolução - RDC n. 10, de 9 de março de 2010. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 4, mar. 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Formulário de Fitoterápicos da Farmacopéia Brasileira. Resolução - RDC n. 60, de 10 de novembro de 2011. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 9-12, nov. 2011.

BALASUBRAMANIAN, S. et al. Validation of drying models and rehydration characteristics of betel (*Piper betel* L.) leaves. **Journal of Food Science and Technology**, India, v. 48, n. 6, p. 685-691, dec. 2011.

BARITAUX, O.; RICHARD, H.; TOUCHE, J.; DERBESY, M. Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil . Part I. Basil, *Ocimum basilicum* L. **Flavour and Fragrance Journal**, v.7, p. 267-271, 1992.

BOLINA, R. C.; GARCIA, E. D. F.; DUARTE, M. G. R. Estudo comparativo da composição química das espécies vegetais *Mikania glomerata* Sprengel e *Mikania laevigata* Schultz Bip. ex Baker. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 1, p. 294-298, mar. 2009.

BRAGA, A. M. P. **Estudo da retenção de constituintes voláteis na secagem de abacaxi sob atmosfera modificada**. Dissertação (Mestrado Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BRAGA, A. M. P. et al. Volatiles identification in pineapple submitted to drying in an ethanolic atmosphere. **Drying Technology**, v. 27, n. 2, 248–257, 2009.

BRAGA, A. M. P. et al. Volatile composition changes of pineapple during drying in modified and controlled atmosphere. **International Journal of Food Engineering**, v. 6, n. 1, art. 12, 2010.

BRAGA, A. M. P.; SILVA, M. A. Effect of ethanol on the drying kinetics and on the quality of pineapple slices. In: 17th International Drying Symposium (IDS 2010), 2010, Magdeburg. **Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Drying Symposium**, Magdeburg, 3-6 October, 2010, p. 1492-1497.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. **A fitoterapia no SUS e o programa de pesquisas de plantas medicinais da central de medicamentos**. Brasília: Ideal Ltda, p. 7, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **State of the Brazil's plant genetic resources – conservation and sustainable utilization for food and agriculture**. 2. ed. Brasília, p. 8, 2009.

BRASIL. Habilita municípios a receberem recursos referentes ao apoio à estruturação, consolidação e fortalecimento de arranjos produtivos locais, no âmbito do SUS, conforme a Política e o Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos, selecionados pelo Edital SCTIE nº 1, de 26 de abril de 2012. Portaria n 13, de 19 de junho de 2012. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 1, jun. 2012.

CABELLO-HURTADO, F. et al. Coumarins in *Helianthus tuberosus*: characterization, induced accumulation and biosynthesis. **Phytochemistry**, v. 49, n. 4, p. 1029-1036, June 1998.

CASTRO, L. A. B. Política de Estado de ciência tecnologia e inovação para o desenvolvimento sustentável - Biodiversidade. **Parcerias estratégicas - edição especial/parte 2**, Brasília, v. 15, n. 31, 193-202, jul./dez. 2010.

CE. Comissão Europeia. Directiva do Conselho de 22 de Junho de 1988 relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros no domínio dos aromas destinados a serem utilizados nos gêneros alimentícios e dos materiais de base para a respectiva produção (88/388/CEE). **Jornal Oficial-L 42**, fev. 1991. p. 25.

CELEGHINI, R. M. S.; VILEGAS, J. H. Y.; LANÇAS, F. M. Extraction and quantitative hplc analysis of coumarin in hydroalcoholic: extracts of *Mikania glomerata sprengel*. ("guaco") Leaves. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 706-709, 2001.

CORREA, J. L. G. et al. The influence of ethanol on the convective drying of unripe, ripe, and overripe bananas. **Drying Technology**, v. 30, n. 8, p. 817-826, 2012.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. Lisboa: Fundação Gulbenkian, 1967, p. 80-110.

COSTA, L. C. B. et al. Variation in essential oil yield and chemical composition of whole and powdered "atroveran" (*Ocimum selloi* Benth.) leaves under storage conditions. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**. Botucatu, v. 11, n. 1, p. 43-48, 2009.

CRUZ, A. B. et al. Algumas plantas medicinais da flora catarinense. In: SOUSA, G. H. B. et al. **Farmacognosia: Coletânea Científica**. Ouro Preto: Editora UFOP, 2012. p.117.

CZELUSNIAK, K. E. et al. Farmacobotânica, fitoquímica e farmacologia do Guaco: Revisão considerando *Mikania glomerata* Sprengel e *Mikania laevigata* Schulyz Bip. ex Baker. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 14, n. 2, p. 400-409, junho 2012

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: A biosynthetic Approach**. 3. ed. Chichester: John Wiley, 2009. p. 161-165.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

EUA, Food and Drugs. Food and Drug Administration. Department of Health and Human Services. Substances Prohibited from use in Human Food. **Code of Federal Regulations**, Estados Unidos da América, 1989. Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=189.13>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2014.

EVANS, W. C. **Trease and Evans pharmacognosy**. 14 ed., London, Saunders, p. 353, 1996.

FARIAS, M. R. Avaliação da qualidade de matérias-primas vegetais. In: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/ Editora UFSC, 2004, p. 263-288.

FERREIRA, F. P. **Análises químicas qualitativas e quantitativas de duas espécies de Mikania: *Mikania glomerata* Sprengel e *Mikania laevigata* Schultz Bip.** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Curso de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

FERREIRA, F. P.; OLIVEIRA, D. C. R. New constituents from *Mikania laevigata* Shultz Bip. ex Baker. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 52, p. 6856-6859, 2010.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982, p. 401-408.

GIL, E. S. et al. **Controle físico-químico de qualidade de medicamentos**. 3° Ed. São Paulo: Pharmabooks, 2010, p. 351-369.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of research of the national bureau of standards- A. Physics and Chemistry**. v. 81a, n. 1, p. 89-96, jan/feb. 1977.

HEINRICH, M. et al. **Fundamentals of pharmacognosy and phytotherapy**. Edinburgh/London: Elsevier/Churchill Livingstone, 2004. p 73-74.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. Oxford: Pergamon Press, 1972, p. 18-48.

KUSTER, R. M.; ROCHA, L. M. Cumarinas, Cromonas e Xantonas. In: SIMÕES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/Editora UFSC, 2007. cap. 21.

LAKE, B. G. Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment. **Food and Chemical Toxicology**. v. 37, p. 423- 453, apr 1999.

LEAL, L. K. A. M. et al. Antinociceptive, anti-inflammatory and bronchodilator activities of Brazilian medicinal plants containing coumarin: A comparative study. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 70, n. 2, p. 151-159, may 2000.

LEENAARS, A. F. M.; HUETHORST, J. A. M.; J. J. VAN OEKEL. Marangoni Drying: A New Extremely Clean Drying Process. **Langmuir**. v. 11, n. 6, p. 1701-1703, august 1990.

LOZHKIN, A. V.; SAKANYAN, E. I. Natural coumarins: Methods of isolation and analysis. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 40, n. 6, p. 337-346, june 2006.

MARRA, J.; HUETHORST, A. M. Physical principles of marangoni drying. **Langmuir**. v. 7, n. 11, p. 2748-2755, june 1991.

MARTINAZZO, A. P. et al. Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 12, n. 4, p. 488-498, out./dez. 2010.

MARTINS, P. M. **Influência de parâmetros de secagem e armazenamento sobre princípios ativos de interesse de duas espécies medicinais: guaco (*Mikania glomerata sprengel*) e calêndula (*Calendula officinalis* L.)**. Dissertação (Doutorado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2005.

MELO, E. C.; RADÚNZ, L. L.; MELO, R. C.A. Influência do processo de secagem na qualidade de plantas medicinais, revisão. **Engenharia na Agricultura**, v.12, n.4, p.307-15, out./dez., 2004.

MELO, E. C.; LOPES, D. C. **Grapsi - Programa computacional para o cálculo das propriedades psicométricas do ar**. Disponível em: <http://www.evandro.eng.br/grapsi.html>. Acesso em: 02 de Julho de 2013.

MAY, B. K.; PERRÉ, P. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 54, n.4, p. 271–282, oct., 2002,

MICROSOFT Project for Windows XP Professional – Service Pack 3. Microsoft Corporation, 2002.

MORAIS, M. M. **Estudo da retenção de aroma de abacaxi na secagem em atmosfera normal e modificada**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MORAIS, M. M.; SILVA, M. A. Preliminary study of pineapple aroma retention in drying with preloaded gas. In: INTERNATIONAL DRYINGSYMPIOSIUM (IDS' 2004), 2004, São Paulo. **Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Drying Symposium**, São Paulo, 22-25 August, 2004, p. 1620-1627.

OLIVEIRA, F.; AKISUE, G.; AKISUE, M. K. **Farmacognosia**. São Paulo: Atheneu, 2005. p. 80.

PEREIRA, A. M. S. et al. Influence of fertilizer on coumarin content and biomass production in *Mikania glomerata* sprengel. **Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants**, v. 6, n. 1, p. 29-36, april 1998.

PEREIRA, A. M. S. et al. Seasonal variation in coumarin content of *Mikania glomerata*. **Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants**, v. 7, n. 2, p. 1-10, october 2000.

PRATES, M. F. O. et al. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 514-521, 2012.

RADÜNZ, L. L. et al. Rendimento extrativo de cumarina de folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel) submetidas a diferentes temperaturas de secagem. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 453-457, 2012.

REIS, M. S.; MARIOT, A.; STEENBOCK, W. Diversidade e domesticação de plantas mediciniais. In: SIMÕES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/Editora UFSC, 2007. cap. 3.

ROCHA, L. et al. *Mikania glomerata* Spreng: desenvolvimento de um produto fitoterápico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, p. 744-747, 2008.

RUFATTO, L. C.; GOWER A.; SCHWAMBACH, J.; MOURA, S. Genus Mikania: chemical composition and phytotherapeutical activity. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 22, n. 6, p. 1384-1403, 2012.

SANKAT, C. K.; MAHARAJ, V. 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.

SANTOS, P. H. S. **Estudo da cinética de degradação do ácido ascórbico na secagem de abacaxi em atmosfera modificada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SANTOS, P.H.S.; SILVA, M.A. Kinetics of L-ascorbic acid degradation in pineapple drying under ethanolic atmosphere. **Drying Technology**, v. 27, n. 9, p. 947–954, 2009.

SARDARI, S.; NISHIBE, S.; DANESHTALAB, M. Coumarins, the bioactive structures with antifungal property. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 23, p.335-393, 2000.

SCHULTZ, P.; SCHLÜNDER, E. U. Influence of additives on crust formation during drying. **Chemical Engineering and Processing**. v. 28, p. 133 - 142, 1990.

SCRIVEN, L. E.; STERNLING, C. V. The Marangoni effects. **Nature**. v. 187, p. 186-188, jul. 1960.

SILVA, M. A.; BRAGA, A. M. P.; SANTOS, P. H. S. Enhancement of fruit drying: the ethanol effect. In: 18TH INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM (IDS 2012), 2012, Xiamen. **Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Drying Symposium**, Xiamen, 11-15 november, 2012. 1 CD-ROM.

SILVA, F. et al. Avaliação do teor de óleo essencial de *Baccharis trimera* (Less.) DC. em diferentes embalagens durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**. v. 15, n. 1, p. 54-58, jul. 2013.

SILVA, M. G. **Espaldeira de guaco cultivado no campo experimental do CPQBA**. 2013a. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Folha de guaco**. 2013b. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Porta-amostra utilizado no túnel de secagem**. 2013c. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Esquema do sistema implantado na estufa**. 2013d. 1 ilustração.

SILVA, M. G. **Porta-amostra utilizado na estufa com circulação forçada de ar**. 2013e. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Amostras de folhas de guaco**. 2013f. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Imersão das folhas de guaco no etanol**. 2013g. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Imersão das folhas de guaco no etanol**. 2013g. 2013h. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Armazenamento das folhas de guaco secas**. 2013i. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Armazenamento das folhas de guaco em atmosfera acelerada**. 2013j. 1 fotografia.

SILVA, M. G. **Equipamentos utilizados no processo de extração**. 2013k. 1 fotografia.

SIMÕES, C. M. O. **Plantas da medicina popular do Rio Grande do Sul**. 3. ed. Porto Alegre: UFRGS, p.38-40, 1989.

THEZOLIN, R. CPQBA demonstra eficiência do guaco contra úlcera e outros males. **Jornal da Unicamp**, Campinas, 11 de agosto de 2002. Disponível em: [http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/jornalPDF/184-pag04.pdf](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/184-pag04.pdf). Acesso em 24 de maio de 2013.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3. ed. Auckland: McGraw-Hill, 1981, p. 655.

TUROLLA, M. S. R.; NASCIMENTO, E. S. Toxicological information of some herbal medicines used in Brazil. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 42, n. 2, p. 289-306, apr./jun. 2006.

VELANI, E. **Medicamentos fitoterápicos**. Associação Brasileira das Empresas do Setor Fitoterápico, Suplemento Alimentar e de Promoção da Saúde, 2008. Disponível em: [http://www.abifisa.org.br/noticias\\_ver.asp?news=2610](http://www.abifisa.org.br/noticias_ver.asp?news=2610)>. Acesso em 20 de maio de 2013.

## APÊNDICE

Dados da cinética de secagem das folhas e caules de guaco.

Tabela A1- Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 50°C e 0,42 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	6,004
1,5	5,159
3,0	4,570
6,0	3,865
8,0	3,514
10,0	3,217
<b>15,0</b>	<b>2,633</b>
20,0	2,186
30,0	1,510
40,0	1,055
50,0	0,724
60,0	0,493
70,0	0,340
80,0	0,240
90,0	0,177
100,0	0,138
107,0	0,116

\*umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A2- Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 60°C e 0,42 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	6,022
1,5	5,047
3,0	4,378
6,0	3,574
8,0	3,181
10,0	2,854
<b>15,0</b>	<b>2,212</b>
20,0	1,729
30,0	1,035
40,0	0,583
50,0	0,313
60,0	0,171
70,0	0,108
80,0	0,082
86,0	0,078

\* umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A3- Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 50°C e 0,84 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	5,623
1,5	4,824
3,0	4,309
6,0	3,624
8,0	3,291
10,0	3,008
<b>15,0</b>	<b>2,447</b>
20,0	2,021

30,0	1,403
40,0	0,975
50,0	0,667
60,0	0,451
70,0	0,301
80,0	0,200
90,0	0,138
94,0	0,113

\*umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A4- Dados da secagem de folhas de guaco com etanol, a 60°C e 0,84 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	5,150
1,5	4,522
3,0	4,056
6,0	3,400
8,0	3,067
10,0	2,783
<b>15,0</b>	<b>2,222</b>
20,0	1,792
30,0	1,174
40,0	0,756
50,0	0,474
60,0	0,301
70,0	0,193
80,0	0,131
85,0	0,109

\*umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A5- Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 50°C e 0,42 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	4,319
1,5	4,118
3,0	3,909
6,0	3,545
8,0	3,328
10,0	3,131
<b>15,0</b>	<b>2,693</b>
20,0	2,317
30,0	1,706
40,0	1,243
50,0	0,892
60,0	0,642
70,0	0,454
80,0	0,329
90,0	0,244
100,0	0,188
110,0	0,157
120,0	0,136
129,0	0,120

Tabela A6- Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 60°C e 0,42 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	4,319
1,5	4,027
3,0	3,752
6,0	3,281
8,0	3,012

10,0	2,778
<b>15,0</b>	<b>2,279</b>
20,0	1,869
30,0	1,247
40,0	0,819
50,0	0,527
60,0	0,337
70,0	0,229
80,0	0,175
90,0	0,148
100,0	0,135
108,0	0,129

Tabela A7- Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 50°C e 0,84 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	4,319
1,5	4,049
3,0	3,793
6,0	3,363
8,0	3,121
10,0	2,898
<b>15,0</b>	<b>2,427</b>
20,0	2,047
30,0	1,460
40,0	1,040
50,0	0,736
60,0	0,518
70,0	0,358
80,0	0,248
90,0	0,173

100,0	0,121
105,0	0,097

Tabela A8- Dados da secagem de folhas de guaco sem etanol, a 60°C e 0,84 m/s.

Tempo (min)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	4,319
1,5	3,983
3,0	3,715
6,0	3,257
8,0	3,000
10,0	2,769
<b>15,0</b>	<b>2,280</b>
20,0	1,874
30,0	1,271
40,0	0,850
50,0	0,568
60,0	0,381
70,0	0,261
80,0	0,189
90,0	0,147
100,0	0,116
102,0	0,111

Tabela A9- Dados da secagem de folhas (inteiras) de guaco com etanol, a 50°C na estufa de circulação forçada de ar

Tempo (h)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	5,081
0,3	4,373
<b>0,5</b>	<b>3,880</b>
0,8	3,442
1,0	3,068
1,3	2,739
1,5	2,456
1,8	2,202
2,0	1,980
2,3	1,775
2,5	1,592
2,8	1,424
3,0	1,271
3,3	1,135
3,5	1,011
3,8	0,897
4,0	0,798
4,3	0,702
4,5	0,621
4,8	0,548
5,0	0,484
5,3	0,425
5,5	0,374
5,8	0,329
6,0	0,291
6,3	0,261
6,5	0,231

6,8	0,208
7,0	0,188
7,3	0,171
7,5	0,157
7,8	0,146
8,0	0,135
8,2	0,127

\*umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A10- Dados da secagem de folhas (inteiras) de guaco sem etanol, a 50°C na estufa de circulação forçada de ar

Tempo (h)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	4,461
0,3	4,153
<b>0,5</b>	<b>3,841</b>
0,8	3,591
1,0	3,367
1,3	3,159
1,5	2,971
1,8	2,792
2,0	2,625
2,3	2,465
2,5	2,314
2,8	2,167
3,0	2,026
3,3	1,883
3,5	1,745
3,8	1,616
4,0	1,487
4,3	1,369

---

4,5	1,259
4,8	1,152
5,0	1,054
5,3	0,962
5,5	0,880
5,8	0,801
6,0	0,729
6,3	0,665
6,5	0,604
6,8	0,548
7,0	0,498
7,3	0,452
7,5	0,409
7,8	0,374
8,0	0,331
8,3	0,306
8,5	0,283
8,8	0,262
9,0	0,241
9,3	0,222
9,5	0,206
9,8	0,192
10,0	0,180
10,3	0,169
10,5	0,158
10,8	0,149
11,0	0,142
11,3	0,136
11,5	0,129
11,8	0,123
12,1	0,113

---

Tabela A11- Dados da secagem dos caules de guaco com etanol, a 50°C na estufa de circulação forçada de ar

Tempo (h)	Teor de umidade* (kg/kg sólido seco)
0,0	3,419
1,0	3,048
2,0	2,832
3,0	2,650
4,0	2,487
5,0	2,337
6,0	2,197
7,0	2,066
8,0	1,940
9,0	1,821
10,0	1,707
11,0	1,600
12,0	1,498
13,0	1,403
14,0	1,313
15,0	1,228
16,0	1,148
17,0	1,073
18,0	1,003
19,0	0,936
20,0	0,874
21,0	0,815
22,0	0,759
23,0	0,706
24,0	0,656
25,0	0,609
26,0	0,564

---

27,0	0,523
28,0	0,485
29,0	0,449
30,0	0,415
31,0	0,385
32,0	0,356
33,0	0,330
34,0	0,306
35,0	0,283
36,0	0,263
37,0	0,244
38,0	0,226
39,0	0,210
40,0	0,196
41,0	0,183
42,0	0,170
43,0	0,159
44,0	0,149
45,0	0,141
46,0	0,133
47,0	0,126
48,0	0,120
49,0	0,114

---

\*umidade = evaporação da água e etanol

Tabela A12- Dados da secagem dos caules de guaco sem etanol, a 50°C na estufa de circulação forçada de ar

Tempo (h)	Teor de umidade (kg/kg sólido seco)
0,0	3,467
1,0	3,083
2,0	2,847
3,0	2,649
4,0	2,474
5,0	2,316
6,0	2,171
7,0	2,036
8,0	1,910
9,0	1,790
10,0	1,678
11,0	1,573
12,0	1,473
13,0	1,379
14,0	1,291
15,0	1,207
16,0	1,129
17,0	1,055
18,0	0,987
19,0	0,924
20,0	0,864
21,0	0,807
22,0	0,753
23,0	0,704
24,0	0,657
25,0	0,613
26,0	0,572

---

27,0	0,533
28,0	0,496
29,0	0,462
30,0	0,429
31,0	0,399
32,0	0,370
33,0	0,343
34,0	0,318
35,0	0,294
36,0	0,272
37,0	0,253
38,0	0,233
39,0	0,217
40,0	0,202
41,0	0,189
42,0	0,178
43,0	0,168
44,0	0,160
45,0	0,153
46,0	0,147
47,0	0,142
48,0	0,137
49,0	0,130
49,8	0,125

---