



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

LORENA GOMES CORUMBÁ

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
PRIPRIOCA (*Cyperus articulatus* L.) POR ARRASTE COM VAPOR**

**BELÉM – PARÁ–BRASIL
2009**

LORENA GOMES CORUMBÁ

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
PRIPRIOCA (*Cyperus articulatus* L.) POR ARRASTE COM VAPOR**

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

Área de Concentração: Engenharia de Processos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

**BELÉM – PARÁ–BRASIL
2009**

LORENA GOMES CORUMBÁ

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
PRIPRIOCA (*Cyperus articulatus* L.) POR ARRASTE COM VAPOR**

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

RESULTADO: _____

BANCA EXAMINADORA

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

**Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)**

**Profa. Dra. Eloísa Helena de Aguiar Andrade
(FQ – ICEN – UFPA – Membro)**

**BELÉM – PARÁ-BRASIL
2009**

DEDICATÓRIA

Ao meu pequeno Lucas, anjo da minha vida
e ao meu esposo Francisco Cacula.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades a mim concedidas.

Ao Professor Lênio José Guerreiro de Faria pela orientação, amizade, dedicação e apoio nesta nova conquista.

Ao meu esposo Francisco Cacela Filho, pelo amor, incentivo e cobrança.

À Engenheira Elisângela Andrade, pela amizade, companheirismo e confiança a mim depositada.

À minha avó Maria Tereza Gomes, ao meu Tio Antonino Gomes e irmã Loriane Miranda, pelo amparo nos momentos difíceis e pelo constante incentivo no alcance dos meus objetivos.

Aos meus pais Francisco Félix de Souza e Adenizes Gomes de Souza, pelo amor, carinho e dedicação a minha família.

À Dra. Graça Zoghbi e Museu Emílio Goeld pela colaboração neste trabalho.

Aos amigos Euzely, Rita, Kleber e Rafaela

Ao Sr. Ferdinando pela atenção, boa vontade e serviços prestados.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Analisa-se experimentalmente o processo de extração do óleo essencial de rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) por arraste com vapor d'água saturado, em um protótipo em escala de bancada. Por meio de experimentos estatisticamente planejados, estimam-se as condições ótimas o processo de modo a maximizar as variáveis de resposta rendimento em óleo e teor de mustacona, componente majoritário do óleo essencial de priprioca, em função de variáveis operacionais de entrada do processo. As variáveis independentes e respectivos níveis são: carga de rizomas de priprioca, em gramas (64, 200, 400, 600, 736); granulometria dos rizomas, em milímetros (0,61; 1,015; 1,6; 2,19; 2,58) e tempo de extração, em minutos (40, 60, 90, 120, 140). Utilizando um planejamento composto central, com auxílio do aplicativo Statistica[®] 7.0, são propostos modelos matemáticos para as respostas em função das variáveis independentes isoladas e de suas combinações. Constata-se que o rendimento em óleo essencial e os teores de mustacona podem ser estimados adequadamente por modelos polinomiais de segunda ordem. São obtidos simultaneamente maiores rendimentos em óleo e teores de mustacona, quando a carga de rizomas varia de 105 a 400 gramas para tempos de extração compreendidos entre 105 e 140 minutos.

ABSTRACT

It is analyzed the process of extraction of the essential oil of priprioca (*Cyperus articulatus* L.) rhizomes experimentally with water steam, in a prototype in bench scale. Through design of experiments and response surfaces methodology, they are considered the optimal conditions to maximize the response variables yield and mustakone concentration, majority component of the essential oil of priprioca, in function of operational entrance variables of the process. The independent variables and respective levels are: load or mass of priprioca rhizomes, in grams (64, 200, 400, 600, 736); granulometry of the rhizomes, in millimeters (0,61; 1,015; 1,6; 2,19; 2,58) and extraction time, in minutes (44, 60, 90, 120, 140). Using a central composite design, with aid of the application Statistica[®] 7.0, mathematical models are proposed for the responses in function of the isolated independent variables and of their combinations. It is verified that the yield in essential oil and the mustakone tenors can be fitted appropriately for second order polynomials models. They are obtained larger yield simultaneously in oil and mustakone tenors, when the load of rhizomes varies from 105 to 400 grams for extraction times between 105 and 140 minutes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Destilador em escala piloto	24
Figura 2 - Exportação de óleos essenciais no Brasil. - Período de 2000 a 2005.	27
Figura 3 - Priprioca.....	28
Figura 4 - Forma da <i>Cyperus articulatus</i>	29
Figura 5 - Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas.....	37
Figura 6 - Esquema do arranjo experimental	50
Figura 7 - Fluxograma do processo de extração de óleo essencial de priprioca por arraste a vapor	52
Figura 8 - Diagrama de pareto para a resposta Rend(%)	57
Figura 9 - Distribuição dos resíduos para Rend (%).....	60
Figura 10 - Superfície de resposta para Rend (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3=0$.	62
Figura 11 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3=0$	62
Figura 12 - Superfície de resposta para Rend (%) em função de X_1 e X_3 com $X_2=0$.	63
Figura 13 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X_1 e X_3 com $X_2=0$	64
Figura 14 - Superfície de resposta para Rend(%) em função de X_1 e X_3 com $X_2 = -\alpha$	65
Figura 15 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X_1 e X_3 com $X_2 = -\alpha$	65
Figura 16- Estrutura da mustacona	68
Figura 17 - Diagrama de pareto para a resposta Cmaj	69
Figura 18 - Distribuição dos resíduos para resposta Cmaj.....	72
Figura 19 - Superfície de resposta para Cmaj(%) em função de X_1 e X_2 com $X_3 = 0$	73
Figura 20 - Curvas de nível para Cmaj (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3 = 0$	74
Figura 21 - Superfície de resposta para Cmaj (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = 0$	75
Figura 22 - Curvas de nível para Cmaj (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = 0$	75
Figura 23 - Superfície de resposta para Cmaj (%) com X_3 e X_2 com X_1 no ponto $-\alpha$.	76
Figura 24 - Curvas de nível para Cmaj (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = -\alpha$	77
Figura 25 - Contornos para Cmaj (%) em função de X_3 e X_1 com X_2 em $-1,6818$	78
Figura 26 - Curvas de nível para as variáveis de resposta Rend e Cmaj em função de X_1 e X_3 com X_2 em $-1,6818$	79
Figura A1 - Cromatograma do ensaio 01	89
Figura A 2 - Cromatograma do ensaio 02	89

Figura A 3 - Cromatograma do ensaio 03	89
Figura A 4 - Cromatograma do ensaio 04	90
Figura A 5 - Cromatograma do ensaio 05	90
Figura A 6 - Cromatograma do ensaio 06	90
Figura A 7 - Cromatograma do ensaio 07	90
Figura A 8 - Cromatograma do ensaio 08	91
Figura A 9 - Cromatograma do ensaio 09	91
Figura A 10 - Cromatograma do ensaio 10	91
Figura A 11 - Cromatograma do ensaio 11	92
Figura A 12 - Cromatograma do ensaio 12	92
Figura A 13 - Cromatograma do ensaio 13	92
Figura A 14 - Cromatograma do ensaio 14	93
Figura A 15 - Cromatograma do ensaio 15	93
Figura A 16 - Cromatograma do ensaio 16	93
Figura A 17 - Cromatograma do ensaio 17	94
Figura A 18 - Cromatograma do ensaio 18	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais produtos exportados no Brasil em 2005.	27
Tabela 2 - Principais óleos exportados pelo Brasil em 2005.	28
Tabela 3 - Identificação de componentes do óleo essencial de priproica.	31
Tabela 4 - Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^3	38
Tabela 5 - Matriz de planejamento com adição de ensaios no ponto central.	39
Tabela 6 - Matriz de planejamento com adição de pontos axiais.	40
Tabela 7 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.	47
Tabela 8 - Diâmetros médios	48
Tabela 9 - Comparação entre os valores médios e os níveis de X_2 calculados	48
Tabela 10 - Matriz de planejamento	49
Tabela 11 - Especificações do sistema de arraste a vapor	50
Tabela 12 - Matriz de experimento.	55
Tabela 13 - Estimativa dos efeitos para variável de resposta Rend (%).	56
Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta Rend (%).	57
Tabela 15 - Coeficiente de regressão para a resposta Rend (%).	58
Tabela 16 - Valores observados, estimados e resíduos.	59
Tabela 17- Constituintes majoritários com teores médios acima de 2%.	67
Tabela 18 - Estimativa dos efeitos para variável de resposta C_{maj}	68
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta C_{maj} (%).	70
Tabela 20 - Coeficiente de regressão para a resposta C_{maj} %	70
Tabela 21 - Valores observados, estimados e resíduos.	71
Tabela A 1 - Média dos teores dos constituintes identificados do óleo essencial de priproica, entre 1 % e 2 %.	95
Tabela A 2- Análise de variância (ANOVA) para α -pineno(%).	96
Tabela A 3- Análise de variância (ANOVA) para trans-pinocarveol.	96
Tabela A 4- Análise de variância (ANOVA) para mirtenol.	97
Tabela A 5- Análise de variância (ANOVA) para α -copaeno.	97
Tabela A 6- Análise de variância (ANOVA) para β -selineno.	98
Tabela A 7- Análise de variância (ANOVA) para óxido de cariofileno.	98
Tabela A 8- Análise de variância (ANOVA) para pogostol.	99
Tabela A 9- Análise de variância (ANOVA) para ciperotundona.	99
Tabela A 10- Análise de variância (ANOVA) para α -ciperona.	100

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolo/sigla		Unidade
α	Valores codificados dos pontos axiais	adim
ANOVA	análise de variância	-
C	Carga de rizomas de priprioca	g
Cmaj	Constituinte majoritário	%
DCC	Delineamento composto central	-
DOE	Design of experiments	-
e	Resíduo	adim
E_{pd}	Efeitos padronizados	adim
G	Granulometria dos rizomas de priprioca	mm
IR	Índice de retenção	adim
ISO	International Standart Organization	-
k	Número de fatores (variáveis de entrada)	adim
m	Massa da amostra utilizada no experimento	g
m_a	Massa da amostra a secar	g
m_{ss}	Massa da amostra seca (massa de sólido seco)	g
MIDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior	-
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi	-
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta	-
Rend	Rendimento em óleo essencial de priprioca	%
R^2	Coeficiente de determinação	adim
T	Tempo de extração	min
V_0	Volume de óleo medido experimentalmente	mL
x	Variável em unidades originais	-
x_{-1}	Valor original da variável codificada no nível -1	-
x_{+1}	Valor original da variável codificada no nível +1	-
X	Variável codificada	adim
X_1	Variável codificada carga	adim
X_2	Variável codificada granulometria	adim
X_3	Variável codificada tempo	adim
X_{bu}	Teor de umidade em base úmida	%
y_{\wedge}	Valores observados	adim
y	Valores preditos	adim

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	14
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS	16
2.1.1 Composição química	17
2.1.1.1 Terpenóides	18
2.1.1.2 Fenilpropanóides	19
2.1.2 Características dos óleos essenciais	20
2.1.3 Classificação dos óleos essenciais.....	20
2.1.4 Função biológica	21
2.1.5 Generalidades sobre os métodos de extração de óleos essenciais	21
2.1.5.1 Enfloração.....	22
2.1.5.2 Extração com solventes orgânicos	22
2.1.5.3 Prensagem (ou expressão).....	22
2.1.5.4 Extração por CO ₂ supercrítico	22
2.1.5.5 Hidrodestilação	23
2.1.5.6 Arraste por vapor d'água.....	23
2.1.6 Análise de óleo essencial	25
2.1.7 Aspectos econômicos	25
2.1.8 Priprioca (Cyperus articulatus L.).....	28
2.2 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	32
2.2.1 Planejamento de experimentos (Design of Experiments – DOE).....	33
2.2.2 Etapas de condução dos experimentos	35
2.2.3 Planejamento fatorial	36
2.2.3.1 Planejamento fatorial em dois níveis 2 ^k	37
2.2.3.2 Planejamento fatorial com pontos centrais	39
2.2.3.4 Planejamento fatorial composto central com dois níveis.....	39
2.2.4 Metodologia de superfície de resposta (MSR)	40

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 MATÉRIA PRIMA.....	45
3.2 Planejamento experimental	46
3.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	49
3.4 ANÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PRIPRIOCA.....	52
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA RENDIMENTO E CONSTITUINTE MAJORITÁRIO	54
4.1.1 Estimativas dos efeitos para a variável Rend (%).....	54
4.1.2 Modelo proposto para Rend (%).....	58
4.1.3 Qualidade do modelo proposto.....	59
4.1.4 Superfície de resposta e curvas de nível para Rend (%).....	61
4.2.4.1 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_2	62
4.2.4.2 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_3	63
4.1.5 Otimização do Experimento para a resposta Rend %	65
4.2 DETERMINAÇÃO DO CONSTITUINTE MAJORITÁRIO	66
4.2.1 Estimativas dos efeitos para a variável Cmaj (%).....	69
4.2.2 Modelo proposto para Cmaj.....	70
4.2.3 Teste da qualidade do modelo.....	71
4.2.3.1 Análise dos resíduos para Cmaj	71
4.2.3.2 Teste F para Cmaj	72
4.2.4 Superfície de resposta e curvas de nível para Cmaj (%).....	73
4.2.4.1 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_2 para Cmaj.....	73
4.2.4.1 Superfície de resposta e curvas de nível com X_2 e X_3 para Cmaj.....	74
4.2.5 Otimização para Cmaj	76
4.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO POR SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS Rend (%) E Cmaj (%)	77
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	80
5.1 CONCLUSÕES.....	80
5.2 SUGESTÕES.....	81
REFERÊNCIAS.....	82
APÊNDICE A.....	89

INTRODUÇÃO

Na crescente demanda por produtos naturais, os óleos essenciais vêm ganhando lugar de destaque por serem utilizados em diversos setores industriais como, por exemplo, na fabricação de fármacos, perfumes, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, alimentos e bebidas. Atualmente cerca de 300 diferentes tipos de óleos essenciais são comercializados, apesar de serem conhecidos aproximadamente 3.000 tipos (BUSATTA, 2006).

Barata (2005) relata que os óleos essenciais e extratos de plantas aromáticas da região amazônica são matérias primas apropriadas para a indústria brasileira, na aplicação de produtos como perfumes, fragrâncias, cosméticos, produtos de uso fitoterapêutico ou como inseticida, fungicida e bactericida. Estima-se que na região norte, cerca de 20.000 famílias se ocupam da exploração de ervas medicinais e aromáticas, entre outros produtos (balata, piaçaba, bacaba, murucí, bacurí, buriti, palha e cipó).

De acordo com Zoghbi *et al.* (2005) no Brasil os óleos essenciais mais comercializados são os de pau-rosa, vetiver, patchouli e os cítricos. No entanto o óleo essencial de priprioca vem, ao longo do tempo, despertando interesse das indústrias especializadas pela essência forte, amadeirada e agradável além de possuir características que dificultam a produção de sintéticos. O óleo essencial dessa espécie é constituído principalmente por sesquiterpenos pertencentes às classes do cipereno, cariofilano, eudesmano, patchoulano e rotundano.

No Pará, com a instalação de uma empresa de renome nacional no município de Benevides, houve um crescimento na comercialização da priprioca tornando-a uma das alternativas econômicas mais promissoras da região, contribuindo dessa forma para melhoria da qualidade de vida das famílias envolvidas no cultivo dessa planta.

O mercado de óleos essenciais é próspero para países que dispõem de uma grande biodiversidade, como o Brasil, e possuem condições de agregar valor às suas matérias-primas, transformando-as em produtos beneficiados. Com isso, na utilização de óleos essenciais pela indústria devem ser avaliados e otimizados

métodos existentes e alternativos de extração, para tanto, faz-se necessário estudos que maximizem os rendimentos sem perda da qualidade do material.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é otimizar o processo de extração do óleo essencial de priprioca através da metodologia de planejamento fatorial, associada à análise de superfície de resposta, visando melhores resultados de rendimento e constituinte majoritário.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Verificar a influência do tempo de extração e da granulometria dos rizomas de priprioca no rendimento em óleo essencial.
2. Otimizar o processo de destilação de óleo essencial de priprioca por meio de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos e metodologia de superfícies de resposta.
3. Monitorar as etapas experimentais por meio de ensaios de laboratório e análise da composição química por cromatografia de gás.
4. Estabelecer as condições ótimas de processamento de rizomas de priprioca para a extração de seu óleo essencial por arraste a vapor.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em 6 capítulos, organizados da seguinte forma:

O capítulo 2 versa sobre óleos essenciais, no que diz respeito a sua composição química, características, função biológica, métodos de extração, análise e aspectos econômicos e faz referência a priprioca que é a matéria prima de estudo. E trata também sobre a otimização de processos usando a técnica de planejamento

de experimentos (DOE) e de superfície de resposta (MSR) e faz uma abordagem acerca dos principais tipos de planejamento fatorial.

O capítulo 3 apresenta as metodologias e equipamentos usados no trato da matéria prima e na análise do óleo essencial bem como o arranjo experimental que permitiu a observação das variáveis de interesse (rendimento e constituintes majoritários).

O capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos com esta pesquisa, assim como as análises estatísticas de significância e ajuste dos modelos matemáticos, análise de resíduos, apresentação das superfícies de respostas e gráficos de contorno que otimizaram o processo.

No capítulo 5 encerra-se este trabalho, apresentando sucintamente as principais conclusões obtidas com o estudo, além de recomendar e apontar direções para futuras pesquisas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

Segundo Santos *et al.* (1995), o termo óleo essencial é empregado para designar líquidos oleosos, voláteis, dotados de aroma forte, quase sempre agradáveis, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos.

A ISO (International Standart Organization) define óleos essenciais como produtos aromáticos obtidos a partir de produtos vegetais de origem botânica específica por destilação de arraste a vapor ou por compressão mecânica do pericarpo de frutas cítricas e separadas do estado aquoso por processos físicos (SIMÕES *et al.*, 2003).

De acordo com a Resolução - RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007, óleos essenciais são produtos voláteis, de origem vegetal, obtidos por processos físicos (destilação por arraste com vapor de água, destilação a pressão reduzida ou outro método adequado). Podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados (submetidos a um processo de destilação fracionada para concentrar determinados componentes), desterpenados (aqueles em quase a totalidade dos terpenos tenha sido retirada) ou concentrados (parcialmente desterpenados) (BRASIL, 2007).

De acordo com Simões *at al.* (1999), os óleos essenciais são geralmente produzidos por estruturas secretoras especializadas, tais como: pêlos glandulares, células parenquimáticas diferenciadas, canais oleíferos ou em bolsas específicas. Tais estruturas podem estar localizadas em algumas partes específicas ou em toda a planta.

Segundo Lavabre (1992) e Sachetti *et al.* (2005), os óleos essenciais agem como hormônios reguladores e catalisadores. Seus constituintes químicos vêm ganhando espaço e o interesse nas suas várias aplicações como produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentícios, etc. Isto se deve à condição de segurança que apresentam por serem produtos naturais e possuírem larga aceitação por

consumidores, além disso, possuem alto valor agregado e detêm propriedades importantes como atividades antioxidante, antimicrobiana e antifúngica.

2.1.1 Composição química

A composição final do óleo essencial é influenciada pelas condições climáticas do local de origem da planta, além da temperatura de secagem do material vegetal, a qual pode levar à grande perda, por volatilização, dos princípios ativos presentes nos óleos essenciais (DORMAN, 1999).

Segundo Simões *et al.* (1999), a composição do óleo essencial de uma planta é determinada geneticamente, sendo geralmente específica para um determinado órgão e característica para seu estado de desenvolvimento. Mas, o tipo de cultivo e as condições ambientais são capazes de causar variações significativas, como a influência do ciclo vegetativo, em que a concentração de cada um dos constituintes do óleo pode variar durante o desenvolvimento do vegetal.

Bruneton (1991) relata que a composição dos óleos essenciais das plantas é determinada geneticamente, podendo variar com os seguintes fatores:

- Origem botânica: composição de um óleo essencial está em função da espécie produtora.
- Quimiotipo: os constituintes químicos do óleo essencial variam com a geografia.
- Ciclo vegetativo: A percentagem dos constituintes varia de acordo com as épocas do ano.
- Fatores da natureza: Clima e tipo de solo influenciam na produção de óleo essencial no que diz respeito a rendimento e seus constituintes.
- Procedimento de obtenção: o modo de extração pode influenciar na composição química do óleo, extraindo ou não determinados constituintes.

Do ponto de vista químico, constituem-se em uma mistura heterogênea e complexa, possuindo de 50 a 300 compostos, distribuídos principalmente entre terpenóides (mono e sesquiterpenos), lignóides (alil e propenil derivados), hidrocarbonetos, fenóis, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos.

Simões e Spitzer, (2003) afirmam que a grande maioria dos óleos essenciais é constituída de derivados de terpenóides ou de fenilpropanóides provenientes do

metabolismo secundário dos vegetais. Na mistura, tais compostos estão presentes em diferentes concentrações, normalmente variando de acordo com as características de cada planta.

2.1.1.1 Terpenóides

Até o presente momento, já foram catalogados aproximadamente 25.000 diferentes compostos terpênicos. Os terpenos compreendem uma classe de metabólitos secundários com uma grande variedade estrutural, são formados pela fusão de unidades isoprênicas de cinco carbonos. Esses compostos, quando submetidos a altas temperaturas, podem se decompor em isoprenos, essa característica permite que seja feita referência a todos os terpenos como isoprenóides (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Oliveira *et al.* (2003) descreve que os terpenos ou terpenóides podem ser classificados de acordo com o número de isoprenos que constituem: hemiterpenóides, monoterpenóides, sesquiterpenóides, diterpenóides, triterpenóides, tetraterpenóides e politerpenóides

Os hemiterpenóides (C_5) são o menor grupo dos terpenos, sendo que o seu representante mais conhecido e estudado é o isopreno, um produto volátil liberado de tecidos fotossinteticamente ativos (CROTEAU *et al.*, 2000).

Peres (2004) e Oliveira, Godoy e Costa (2003) afirmam que os monoterpenóides (C_{10}) são compostos por duas unidades de isopreno. Devido a sua baixa massa molecular, estes costumam ser voláteis, sendo os constituintes das essências voláteis e óleos essenciais, atuando na atração de polinizadores. Os monoterpenos podem ser isolados através de destilação ou extração ocorrem em pêlos glandulares, células parenquimáticas diferenciadas e em canais oleíferos, podem estar estocados em flores, como as de laranjeira, em folhas, como no capim-limão, nas, cascas dos caules, como na canela, na madeira, como no sândalo ou no pau-rosa, e em frutos como nos de erva-doce.

Os sesquiterpenóides (C_{15}) são encontrados nos óleos essenciais e em hormônios vegetais, constituindo a maior classe de terpenóides (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Os diterpenóides (C_{20}) compreendem um grande grupo de compostos não voláteis, possuindo uma vasta gama de atividades diferentes que incluem os hormônios, ácidos resínicos e agentes anticancerígenos (ROBBERS SPEEDIE e

TYLER, 1997; CROTEAU, KUTCHAN E LEWIS, 2000; OLIVEIRA, GODOY e COSTA, 2003).

Peres (2004) descreve que talvez o principal papel desempenhado por um diterpeno seja o das giberelinas, as quais são importantes hormônios vegetais responsáveis pela germinação de sementes, alongamento caulinar e expansão dos frutos de muitas espécies vegetais.

Segundo Peres (2004), os triterpenóides (C_{30}) formam os componentes das resinas, látex, ceras e cutícula das plantas. Entre os triterpenos está uma importante classe de substâncias, os esteróides, que são componentes dos lipídios de membrana e precursores de hormônios esteróides em mamíferos, plantas e insetos. Uma outra classe importante de triterpenos são as saponinas que como o próprio nome indica, são reconhecidas pela formação de espuma em certos extratos vegetais. Essas substâncias são semelhantes ao sabão porque possuem uma parte solúvel (glicose) e outra lipossolúvel (triterpeno). Nas plantas, as saponinas desempenham um importante papel na defesa contra insetos e microorganismos.

Os tetraterpenóides (C_{40}) são carotenóides, pigmentos responsáveis pela coloração amarela, laranja, vermelha e púrpura dos vegetais, apresentando função essencial na fotossíntese e, especialmente, na pigmentação de flores e frutos. Os politerpenóides são aqueles com mais de oito unidades de isopreno, ou seja, com mais de 40 carbonos na sua estrutura, como os longos polímeros encontrados na borracha (ROBBERS SPEEDIE e TYLER, 1997; CROTEAU, KUTCHAN E LEWIS, 2000; OLIVEIRA, GODOY e COSTA, 2003).

2.1.1.2 Fenilpropanóides

Sangwan *et al.* (2001) relata que embora os fenilpropanóides não sejam constituintes comuns de óleos essenciais de plantas, os óleos essenciais de certas espécies contêm proporções abundantes ou significativas de tais compostos. Quando ocorrem, sua natureza e suas propriedades alteram significativamente as características sensoriais do óleo. Os principais fenilpropanóides conhecidos são eugenol, metil eugenol, miristicina, elemicina, chavicol, metil chavicol, dilapiol, anetol, estragol e apiol.

2.1.2 Características dos óleos essenciais

Simões e Spitzer (2005) afirmam que a principal característica do óleo essencial é a volatilidade, apresentando também outras características como:

- Aparência oleosa à temperatura ambiente;
- Aroma agradável e intenso da maioria dos óleos;
- Solubilidade em solventes orgânicos apolares. Em água apresentam solubilidade limitada, mas suficiente para aromatizar as soluções aquosas, que são denominadas hidrolatos;
- Sabor: geralmente acre (ácido) e picante;
- Cor: quando recentemente extraídos são geralmente incolores ou ligeiramente amarelados; são poucos os óleos que apresentam cor, como o óleo volátil de camomila de coloração azulada pelo seu alto teor de azuleno;
- Estabilidade: em geral não são muito estáveis, principalmente na presença de ar, calor, luz, umidade e metais;
- A maioria possui índice de refração e são opticamente ativos;
- Seus constituintes variam desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, e até compostos com enxofre.

2.1.3 Classificação dos óleos essenciais

Braga (2002) classificam os óleos essenciais com base em diferentes critérios: consistência (viscosidade), origem e natureza química dos componentes majoritários. De acordo com a sua consistência, os óleos essenciais classificam-se em essenciais fluidos, bálsamos e óleo-resina. A essência fluida é líquida volátil à temperatura ambiente. Os bálsamos são mais espessos, pouco voláteis e propensos a sofrer reações de polimerização. São exemplos: o bálsamo de copaíba e o bálsamo de peru. Os óleos-resina têm o aroma das plantas em forma concentrada e são tipicamente líquidos muito viscosos ou substâncias semi-sólidas.

2.1.4 Função biológica

Siani *et al.* (2000) relata que para alguns citologistas os óleos essenciais são fluidos resultantes de fenômenos metabólicos, que a planta excreta de suas células, a fim de eliminá-los. Sabe-se, porém, que a formação desses está ligada a funções necessárias a sobrevivência do vegetal, como na defesa contra microorganismos e predadores, e na atração agentes fecundadores. Nas árvores, exalados como bálsamo ou resina, agem como selos protetores contra doenças ou parasitas.

De acordo com Saito e Scramin (2000) os óleos essenciais, por serem voláteis, atuam como sinais de comunicação química com o reino vegetal, e armas de defesa contra o reino animal. Essas características tornam as plantas que o produzem fontes de agentes biocidas, sendo largamente estudadas na agricultura por apresentarem atividades bactericidas, fungicidas e inseticidas.

2.1.5 Generalidades sobre os métodos de extração de óleos essenciais

Na extração de óleos essenciais, alguns pontos significativos devem ser considerados como: matéria prima, qualidade do produto final e quantidade antes da escolha do método de extração. A matéria prima é um dos pontos mais significativos a ser avaliado que, conforme o caso, pode até mesmo inviabilizar um método, como por exemplo o seu preço. Con relação as várias partes de uma planta, ainda que contenham o produto de interesse, a relação de custo/benefício pode levar a explorar somente a parte com maior rendimento (SAITO E SCRAMIN, 2000).

Segundo Saito e Scramin, (2000) alguns métodos têm mais chances de alterar a composição de compostos orgânicos sensíveis ao calor do que outros. Dependendo da situação, algumas formas de extração podem ter uma produção por hora diferenciada e métodos mecânicos podem ser mais ágeis do que os manuais, ainda que custem proporcionalmente mais caro. Outro detalhe importante é que, a produção pode ser em larga escala, com uma grande produção por hora para produtos com baixo lucro final por quantidade, bem como se pode investir em

processo menor e mais delicado, mais próximo da química fina, e com um valor agregado muito maior.

De acordo com Silva (2006) e Guenther (1977) os métodos de extração variam conforme a localização do óleo volátil na planta e com a proposta de utilização do mesmo. Os mais comuns estão descritos a seguir:

2.1.5.1 Enfloração

Este método é empregado para extrair óleo essencial de pétalas de flores. As pétalas são depositadas, a temperatura ambiente, sobre uma camada de gordura, durante certo período de tempo. Em seguida essas pétalas esgotadas são substituídas por novas até a saturação total, quando a gordura é tratada com álcool. Para se obter o óleo essencial, o álcool é destilado a baixa temperatura, o produto assim possui alto valor comercial (GUENTHER, 1977).

2.1.5.2 Extração com solventes orgânicos

Com este método os óleos essenciais são extraídos, preferencialmente, com solventes apolares que, entretanto, extraem outros compostos lipofílicos, além dos óleos essenciais. Por isso, os produtos assim obtidos raramente possuem valor comercial (GUENTHER, 1977).

2.1.5.3 Prensagem (ou expressão)

Método empregado para extração de óleos essenciais de frutos cítricos. Os pericarpos desses frutos são prensados e a camada que contém o óleo essencial é, então, separada. Posteriormente, o óleo é separado da emulsão formada com água através de decantação, centrifugação ou destilação fracionada (GUENTHER, 1977).

2.1.5.4 Extração por CO₂ supercrítico

Esse método permite recuperar os aromas naturais de vários tipos e não somente óleo essencial, de um modo bastante eficiente. É o método ideal para extração industrial de óleos essenciais. Nenhum traço de solvente permanece no produto obtido, tornando-o mais puro do que aqueles obtidos por outros métodos. Para tal extração, o gás CO₂ é primeiramente liquefeito através de compressão e, em seguida, aquecido a uma temperatura superior a 31 °C. Nessa temperatura, o CO₂ atinge um quarto estado, no qual sua viscosidade é análoga à de um gás, mas sua capacidade de dissolução é elevada como a de um líquido. Uma vez efetuada a

extração, faz-se o CO₂ retornar ao estado gasoso, resultando na sua total eliminação (GUENTHER, 1977).

2.1.5.5 Hidrodestilação

É um método antigo e versátil, sendo o mais usado comercialmente no Brasil. O material vegetal permanece em contato com a água em ebulição, o vapor faz com que as paredes celulares se abram e o óleo que está entre as células evapore junto com a água que vai para o condensador, onde é resfriado e separado por diferença de densidade. No caso das produções em pequena escala, emprega-se o aparelho de Clevenger. O óleo essencial obtido, após separar-se da água, deve ser seco com sulfato de sódio (Na₂SO₄) anidro (GUENTHER, 1977).

2.1.5.6 Arraste por vapor d'água

A extração por Arraste a vapor de óleos essenciais consiste em uma vaporização de cada um dos componentes voláteis do óleo essencial (contidos em determinadas matérias primas) por efeito de uma corrente de vapor. Este processo se dá em temperaturas inferiores a de ebulição desses componentes devido à redução do ponto de ebulição dos mesmos por meio da pressão de vapor que se injeta (BANDONI 2003).

Neste método de extração a água é aquecida sobre determinada pressão até a geração de vapor que em seguida é conduzido ao recipiente que contém o material vegetal. O calor do vapor faz com que as paredes celulares se abram. Dessa forma, o óleo que está entre as células evapora junto com a água e vai para o tubo de resfriamento (condensador). A fase oleosa não se mistura com a fase aquosa, devido à diferença de densidade (SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTA TÉCNICA, 2009).

Segundo Crepaldi (2002) a destilação por arraste a vapor pode ser utilizada nos seguintes casos:

1. Quando se deseja separar ou purificar uma substância cujo ponto de ebulição é alto e/ou apresenta risco de decomposição;
2. Para separar ou purificar substâncias contaminadas com impurezas resinosas;
3. Para retirar solventes com elevado ponto de ebulição, quando em solução existe uma substância não volátil;

4. Para separar substâncias pouco miscíveis em água,, cuja pressão de vapor seja próxima a da água a 100°C, o que é muito importante para as substâncias que se decompõem nestas temperaturas.

A indústria utiliza, preferencialmente, a extração com vapor d'água por ser menor o contato da amostra com a água. Em relação aos métodos anteriores, no arraste por vapor d'água, a hidrólise dos ésteres é menos acentuada, a oxidação de componentes voláteis e a polimerização de outros constituintes, em particular dos aldeídos. A água residual desses métodos de extração é chamada de hidrolato, que normalmente é rica em compostos do óleo essencial solubilizado (FUH, 1996; FAJARDO *et al.*, 1997). A Figura 1 ilustra o esquema de um equipamento de extração por arraste com vapor, em escala piloto.

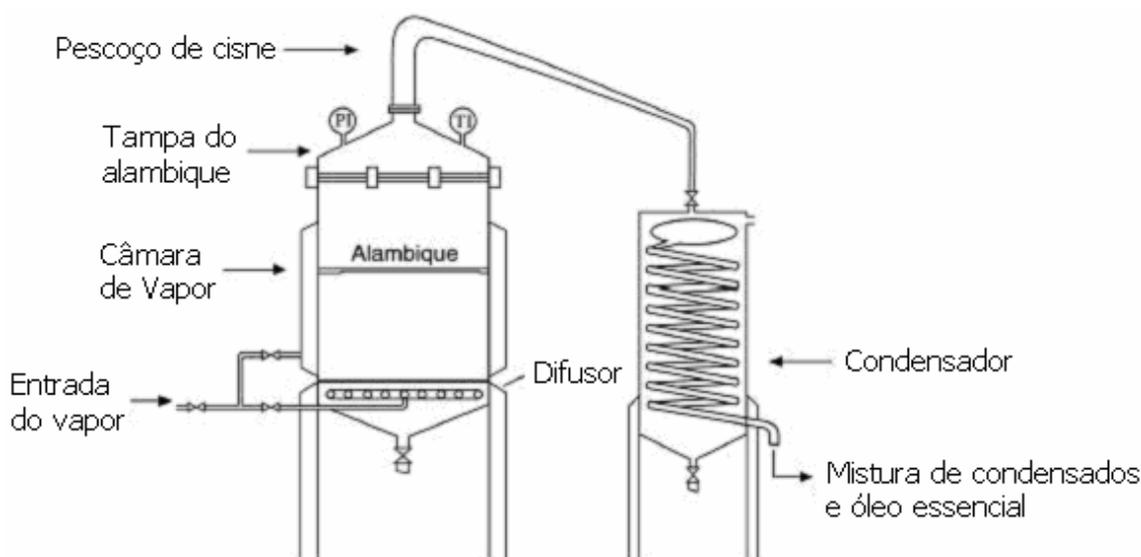


Figura 1 - Destilador em escala piloto

Fonte: BANDONI, 2003

Nos projetos mais modernos de destiladores deste tipo, o vapor é gerado dentro de uma camisa no corpo do extrator (alambique), o que significa uma importante economia de energia, pois o calor irradiado nesta camisa até o interior do extrator serve para pré-aquecer o material vegetal, reduzindo a quantidade de vapor necessária para elevar a temperatura de destilação da essência (BANDONI, 2003 e FARIA JÚNIOR, 2007).

2.1.6 Análise de óleo essencial

O método mais utilizado para análise do óleo essencial é a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, por ser mais preciso e eficiente (EUROPEAN PHARMACOPEIA, 2002).

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

De acordo com Holler, Skoog e Nieman (2002) a cromatografia gasosa, quando aplicada como ferramenta de separação, é praticamente imbatível em sistemas bioquímicos, complexos organo-metálicos, orgânicos constituídos de espécies voláteis ou de espécies que podem reagir e formar produtos voláteis, além de ser uma técnica útil na avaliação da eficiência dos processos de purificação, pois contaminantes presentes em amostras são revelados nos cromatogramas pelo aspecto de picos adicionais. Entretanto, para finalidades qualitativas é limitada necessitando de instrumentos com propriedades superiores de identificação como espectrômetros de massas, infravermelho e RMN.

Segundo Sandra e Bicchi (1987) a análise de misturas complexas como os óleos essenciais e aromas, representa uma enorme tarefa na separação, isolamento e identificação dos vários constituintes presentes e, portanto, dependente de tempo. Estes problemas analíticos, bem como a demora na análise, foram resolvidos com a cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Estes instrumentos analíticos quando associados a um computador, fornecem um método de identificação rápido e eficiente.

2.1.7 Aspectos econômicos

Os óleos essenciais são usados para conferir aroma e odores especiais a diversos produtos alimentícios e de perfumaria. Também é grande o seu uso como medicamentos analgésicos, anti-sépticos, sedativos, expectorantes, estimulantes, etc., (MARTINS, 1996 e BUSATTA, 2006).

Segundo Mattoso (2007) a produção de óleo essencial no Brasil teve início no final da segunda década do século XX. Neste período a comercialização estava direcionada ao óleo essencial de pau-rosa. A partir da segunda guerra mundial houve uma organização na produção nacional, em que foram introduzidas outras culturas para obtenção do óleo de menta, laranja, canela sassafrás, eucalipto, capim-limão e pathchouli. Isto ocorreu devido à desestruturação dos transportes e do comércio ocasionado pela guerra, tendo como consequência o aumento da demanda imposta pelo ocidente, então privado de suas tradicionais fontes de suprimento. Dessa forma, o mercado externo de óleos essenciais foi consolidado. O mercado interno também teve dificuldades para importar seus produtos e juntamente com a instalação de empresas internacionais acarretando um estímulo a mais para a expansão da produção nacional. Outro fator que colaborou para a produção de essências no país foi a instalação de indústrias internacionais produtoras de perfumes, cosméticos, fármacos e produtos alimentícios.

Dentre os principais óleos exportados pelo Brasil, em 2007, destacam-se os óleos cítricos, pau-rosa, eucalipto e candeia sendo o principal produtor do óleo essencial de eucalipto o Estado do Sergipe e do pau rosa o Estado do Amazonas (MATTOSO, 2007).

A produção mundial de óleos essenciais está em torno de 45.000 t, avaliadas em US\$ 700 milhões. Estima-se que a produção brasileira de óleos essenciais corresponde a 13,15% da produção mundial, em toneladas. Entre 1987 e 1990, o crescimento anual do mercado de substâncias para perfumaria foi estimado em 6%; o de aromatizantes de alimentos, em 8,5%; e o de óleos essenciais, em 7,5% (VERLET, 1992).

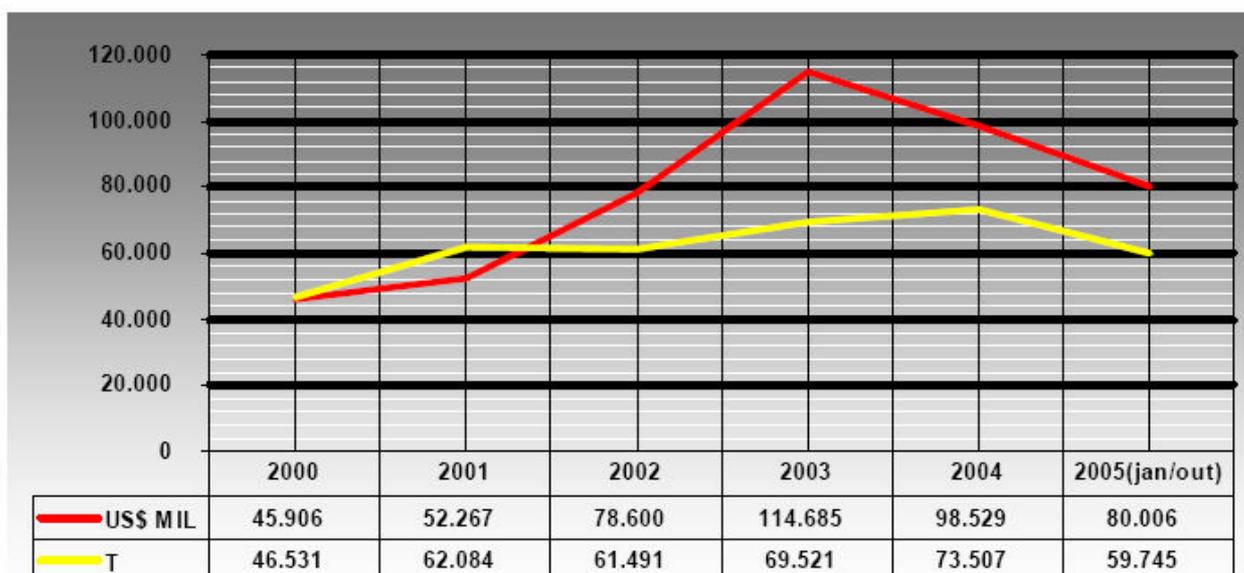
A exportação de óleos essenciais pelo Brasil, com relação à economia mundial, apresenta índices ainda pequenos se comparados com outros produtos que exporta. Todavia, a Tabela 1 (página 29), apresenta a relação dos principais grupos de produtos exportados na participação em porcentagem (%) na pauta de janeiro a setembro de 2005. Sendo que os óleos essenciais entraram no grupo dos Químicos, por não terem um setor ainda definido pelo Ministério do Comércio Exterior.

Tabela 1 - Principais produtos exportados no Brasil em 2005.

Produtos Exportados	Período (jan./set.)
Material de transporte	15,8 %
Produtos metalúrgicos	10,9 %
Complexo de soja	8,59 %
Petróleo e Combustíveis	7,59 %
Carnes	6,99 %
Minérios	6,59 %
Químicos (óleos essenciais)	6,49 %
Máquinas e equipamentos	5,99 %
Equipamentos Elétricos	4,29 %
Açúcar	3,49 %
Calçados e Couro	3,19 %
Papel e Celulose	2,89 %

Fonte: MIDIC - Ministério do Comércio Exterior.

A Figura 2 demonstra a taxa de crescimento das exportações de óleos essenciais no Brasil, de 2000 ao período de janeiro a outubro de 2005, conforme pesquisa realizada pela Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MIDIC. A linha amarela representa a quantidade em toneladas que foram exportadas e a linha em vermelho indica o valor em mil dólares (US\$).

**Figura 2** - Exportação de óleos essenciais no Brasil. - Período de 2000 a 2005.

Fonte: MIDIC, 2006

A Tabela 2 apresenta os principais óleos essenciais e alguns subprodutos exportados pelo Brasil no período de janeiro a outubro de 2005

Tabela 2 - Principais óleos exportados pelo Brasil em 2005.

Código do Produto	Produto	Período (jan./out.)
3301.12.90	Outros óleos de laranja	51,00%
3301.19.02	Subprodutos terpênicos	29,40%
3301.13.00	Óleo essencial de limão	4,30%
3301.90.30	Solução aquosa de óleos essenciais	2,94%
3301.29.15	Óleo essencial de pau-rosa	2,64%

Fonte: MIDIC - Ministério do Comércio Exterior.

2.1.8 Priprioca (*Cyperus articulatus* L.)

Cyperus articulatus L., conhecida no estado do Pará como priprioca, piripiri e piriprioca, é uma espécie perene, reproduzida por semente e alastrada por um extenso sistema de rizomas. Quanto à morfologia, apresenta-se rizomatosa, com caules simples, cilíndricos, que no ápice apresentam uma inflorescência com finos eixos que se vergam sob o peso das espiguetas. A partir dos rizomas elevam-se diversos caules distanciados irregularmente com até 20 cm um do outro, formando um clone (DAVIDSE, SOUZA E CHARTER, 1994). A Figura 3 mostra o aspecto geral da planta no campo.



Figura 3 - Priprioca.

Fonte: ZOGHBI *et al.*, 2005

A priprioca é nativa do continente Americano, ocorrendo no sudeste dos Estados Unidos, na América Central, Índias Ocidentais, Caribe e na América do Sul. No Brasil é comum nas faixas litorâneas dos estados do Norte, chegando a certas regiões do Nordeste. Ocorre na Ásia, África, Austrália e Oriente Médio. A planta é encontrada em locais úmidos ou alagados, em solos arenosos a médios, suporta condições de elevada salinidade, como a beira-mar, aceita iluminação difusa. Apresenta um aspecto positivo do ponto de vista econômico, devido a sua ação protetora contra a erosão do solo nas faixas litorâneas, entretanto ao avançando pelas margens dos canais, dificulta o fluxo de água (KISSMANN,1997).

SILVA (2005) relata que no estado do Pará foram encontradas as espécies *Cyperus articulatus* L., *Cyperus articulatus* L. var. *nodosus* e *Cyperus prolixus*, ocorrendo naturalmente em alguns municípios como: São Caetano de Odivelas, Vigia, Belém, Santarém Novo, São João de Pirabas, Tracuateua, Capanema, Peixe-Boi, Santo Antônio do Tauá, Boa Vista do Acará e Bragança. A Figura 4 ilustra o aspecto geral de uma planta de priprioca da espécie *Cyperus articulatus* L.



Figura 4 - Forma da *Cyperus articulatus*

Fonte: Gordon-Gray *et al.*, 2006

Na medicina tradicional da Amazônia e de alguns países africanos, a *C. articulatos* é utilizada no tratamento de dor-de-cabeça, enxaqueca, malária, dor-de-dente, contraceptivo, ante-helmíntico, no tratamento de diarréias febres e gripes, epilepsia dentre outros (RODRIGUES, 1989; BURKILL 1985).

O óleo essencial da espécie *Cyperus articulatus* L. não apresenta um componente em alto teor, é geralmente constituído, majoritariamente, por sesquiterpenóides e, minimamente, por monoterpenóides, formando um “bouquet” composto por mais ou menos 100 componentes. Dentre os sesquiterpenóides, a mustacona apresenta-se em maior quantidade, variando de 7 a 14 % na composição total do óleo essencial de priprioica (ZOGHBI *et al.*, 2006).

Zoghbi *et al.* (2006) determinaram os componentes do óleo essencial de priprioica por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, de cinco amostras diferentes: Amostra A, obtida no mercado Ver-o-Peso da cidade de Belém-PA, em março de 2003; Amostra B, obtida de pequenos produtores do município de Acará-PA, julho de 2002; Amostras C e D (D₁ e D₂), coletadas em cultivos de quintais de propriedades particulares do município de Augusto Corrêa, março de 2003; Amostra E (E₁ e E₂), coletada em quintais de propriedades particulares no município de Bragança-PA, em março de 2003. As amostras foram secadas por sete dias numa sala com ambiente controlado. Para A, B, C, D₁ e E₁ utilizou-se os rizomas da planta e para D₂ e E₂ os talos. Os óleos foram extraídos das amostras por hidrodestilação com 3 horas de duração, usando o aparelho de *Clevenger*. O óleo dos rizomas de *Cyperus articulatus* L. apresentou cor amarela forte e rendimento na faixa de 0,5 a 1%, para as amostras que continham 35,4% de umidade residual. Os talos renderam menos de 0,05% de óleo essencial. Os resultados obtidos por Zoghbi *et al.* (2006) estão representados na Tabela 3, onde IR representa o índice de retenção e M218 e M220 substâncias não identificadas.

Tabela 3 - Identificação de componentes do óleo essencial de piprioca.

Componentes	IR	Amostra						
		A	B	C	D ₁	D ₂	E ₁	E ₂
α-pineno	636	12,9	12,3	7,7	5,7	0,9	6,5	0,7
Canfeneno	953	0,2	-	0,1	0,1	-	-	-
Thuja-2,4(10)-dieno	955	1,2	0,9	0,4	0,7	-	0,7	-
sabineno	976	0,4	-	0,2	0,1	0,4	-	0,7
β-pineno	980	7,4	6,6	7,4	4,2	0,7	4,4	0,4
p-cimeno	1025	0,6	0,8	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
limoneno	1030	1,2	1,3	0,6	0,7	3,6	0,7	4,1
1,8-cineol	1032	0,3	-	0,8	0,2	-	0,2	-
p-cimeno	1089	0,4	-	0,4	0,4	-	0,3	-
α-cafonelal	1126	0,7	0,7	0,3	0,6	0,7	0,4	0,1
trans-pinocarveol	1138	7,5	1,6	1,4	2,7	0,1	2,4	0,2
trans-verbenol	1144	1,7	1,6	1,4	2,7	0,1	2,4	0,2
cis-verbenol	1140	1,2	1,0	0,3	0,4	-	0,4	-
pinocarvona	1166	1,9	1,6	1,6	2,1	0,1	1,4	0,2
p-menta-1,5-dien-8-ol	1170	3,0	2,8	0,8	1,2	-	1,2	-
Terpinen-4-ol	1177	0,8	1,0	0,2	0,2	-	0,2	0,2
p-cimem-8-ol	1185	0,8	-	0,3	0,6	-	0,5	-
Mirtenal + mirtenol	1195	7,7	6,3	4,1	5,9	0,3	5,8	0,5
verbenona	1206	2,6	3,9	1,1	2,1	-	1,5	-
trans-carveol	1217	0,6	0,6	0,2	0,6	0,2	0,5	0,7
cis-carveol	1229	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,2
Carvona	1242	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,2	1,0
p-cimen-7-ol	1287	0,2	-	0,1	0,1	0,5	0,1	-
cipera-2,4-dieno	1360	0,1	-	-	0,3	-	0,3	-
α-copaeno	1374	2,0	3,3	2,1	2,2	2,1	2,3	2,5
β-elemeno	1392	0,1	-	0,3	0,1	-	-	0,2
Cipereno	1396	1,1	1,8	0,6	4,3	1,1	3,2	1,2
β-cariofileno	1418	-	-	0,7	0,1	-	-	0,2
α-guaieno	1439	0,3	-	0,6	0,2	0,3	0,2	0,1
α-humuleno	1454	0,1	-	1,5	0,2	0,6	0,2	1,7
rotundeno	1457	0,5	0,5	0,4	0,8	0,4	0,8	0,4
germacreno D	1485	0,6	-	0,7	0,9	1,0	1,0	1,9
eudesma-2,4,11-trieno	1469	0,9	0,7	0,9	-	-	-	-
β-selineno	1488	1,9	2,7	2,0	0,4	0,3	0,3	1,8
α-selineno	1495	1,2	1,2	1,7	0,2	1,0	-	2,1
α-bulneseno	1508	1,0	2,1	1,8	0,6	0,9	0,6	0,7
δ-cadineno	1522	0,7	0,8	0,9	0,4	1,8	1,0	1,6
trans-calameno	1529	0,3	0,5	0,3	0,8	0,2	0,5	0,4
α-calacorene	1544	0,7	0,8	0,7	1,1	2,1	1,4	2,5
ledol	1565	4,3	3,2	4,0	4,3	7,3	4,6	8,6
óxido de cariofileno	1580	7,0	4,6	13,7	10,8	27,4	10,1	23,3
epóxido de humuleno II	1605	1,4	1,3	11,2	2,4	6,5	2,4	5,5
β-copaen-4α-ol	1590	0,3	-	0,7	0,5	0,5	1,0	0,4
dilapiol	1620	0,8	1,0	-	1,3	5,3	1,4	4,5
patchoulonona	1616	0,5	1,0	0,4	1,6	1,4	1,5	1,4
carofila-4(14),8(15)-dien-5α-ol	1641	-	-	-	0,5	1,1	0,6	0,7
M 218	1643	-	2,1	1,4	3,6	6,3	4,4	6,1
Eudesma-3,11-dien-5-ol	1633	0,8	-	1,6	0,7	-	-	-
mustacona	1676	7,3	9,8	8,0	12,9	8,2	14,5	10,0
cyperotundona	1694	2,1	4,5	3,7	3,7	6,7	5,4	6,3
M 218	1705	2,6	0,5	1,5	1,5	4,3	1,3	4,6
M 220	1740	0,8	0,5	0,6	0,6	1,3	0,7	0,9
α-ciperono	1755	5,4	5,9	4,2	5,2	1,3	1,4	0,7
aristolono	1763	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5

Sousa *et al.* (2008) sugere que o óleo essencial de *Cyperus articulatus* L., obtido por hidrodestilação, apresenta atividade antiespasmódica com uma ação não seletiva entre os receptores histaminérgicos e muscarínicos da musculatura lisa do íleo de cobaia.

Duarte *et al.* (2005) pesquisaram sobre a existência de atividade anti-*Candida albicans* em óleos essenciais e em extratos etanólicos de plantas medicinais comumente utilizadas no Brasil. Entre as plantas listadas encontra-se a *Cyperus articulatus* que de acordo com os resultados do trabalho apresentou atividade moderada.

Souza Filho *et al.* (2008) em estudos sobre atividade alelopática do óleo essencial e extratos dos tubérculos de *Cyperus articulatus* L., evidenciou altos valores de inibição sobre a germinação e desenvolvimento da radícula e hipocótilo de duas espécies de plantas daninhas (malícia e mata pasto) e da leguminosa forrageira puerária, o que indica um alto potencial herbicida da espécie em questão. Estes resultados podem ser atribuídos à presença dos constituintes limoneno, ciperotundona e α -ciperona, no óleo da espécie.

Rukungu *et al.* (2007) em suas análises feitas com dois sesquiterpenos, mustacona e corimbolona, isolados a partir do extrato clorofórmico obtido dos rizomas de *Cyperus articulatus* L., verificaram que os dois componentes apresentam significativas propriedades antiplasmódio, tendo destaque a mustacona por apresentar-se dez vezes mais ativa contra o *Falciparum plamodium* o que sugere que este constituinte pode ser usado como um “composto marcador” na padronização de medicamentos naturais contra malária preparados a partir de *Cyperus articulatus* L.

2.2 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

A necessidade de minimizar custos e tempo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, ou seja, otimização de produtos e processos, tem levado profissionais de diferentes áreas de atuação a agregarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Box; Hunter e Hunter (1978) afirmam que as técnicas de planejamento e otimização de experimentos têm sido aplicadas em pesquisas básicas e tecnológicas. Essas técnicas contribuem para a melhoria de processos, nos mais diversos aspectos, onde vários fatores estão envolvidos, por possibilitarem a sua avaliação conjunta.

2.2.1 Planejamento de experimentos (Design of Experiments – DOE)

A técnica de planejamento de experimentos (*Design of Experiments – DOE*) foi desenvolvida entre 1920 e 1930 por Sir. Ronald A. Fisher a partir de um trabalho de pesquisa desenvolvido em Londres, no *Rothamsted Agricultural Experiment Station*, que se mostrou inovadora no uso dos métodos estatísticos na análise de dados. Esta técnica vem sendo estudada e incrementada por pesquisadores de renome na área da estatística experimental (PRVAN e STREET, 2002).

Button (2005) relata que o planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema, tornando-se uma ferramenta essencial ao desenvolvimento de novos processos e no aperfeiçoamento de processos em utilização. Um planejamento adequado permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, de tempos de análise e dos custos envolvidos.

Bonduelle (2000) relata que utilização do planejamento de experimentos pode contribuir com o desenvolvimento industrial pela otimização das grandezas de interesse, da determinação dos fatores influentes sobre essas grandezas e suas interações minimizando efeitos negativos sobre o desempenho de um processo ou de um produto.

Segundo Montgomery (1991) antes de se iniciar a experimentação, é importante estabelecer o delineamento adequado e o domínio do mesmo evitando assim, possíveis erros e a invalidação dos resultados. Com isso, faz-se necessário a familiarização com a terminologia empregada em experimentação e alguns conceitos fundamentais conforme segue.

- Variáveis de resposta ou variáveis dependentes: São as variáveis que sofrem algum efeito no experimento quando mudanças, provocadas propositalmente, são produzidas nos fatores que regulam o processo. Nos testes, podem existir uma ou mais variáveis de resposta que sejam importantes de avaliar.

- Fator, variável de entrada ou variável independente: São etapas pré-determinadas do experimento, alteradas deliberadamente, com a finalidade de avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e com isso determinar os principais fatores do processo.

- Níveis: São as condições de operação das variáveis de entrada do processo ou sistema, ou seja, é o grau ou faixa de variação que um fator sofrerá. Ao realizar os experimentos procura-se determinar os níveis ótimos dos fatores com relação às variáveis de entrada.

- Efeito: É a alteração na resposta quando um fator tem seu valor mudado de um nível inferior para o superior.

- Tratamentos: São as combinações específicas dos níveis dos fatores no experimento. Isto é, cada uma das corridas do experimento representará um tratamento.

- Aleatorização: É o processo de definir a ordem dos tratamentos no experimento. Podendo ser através de sorteio ou por limitações específicas do experimento.

A aleatorização dos experimentos é realizada para atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes (CHEW, 1957).

- Repetição: É o processo de repetir cada um dos tratamentos no experimento. Segundo Montgomery (1997), este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que se transforma em uma unidade básica que determina se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

- Matriz de planejamento: É o plano construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores, os níveis e tratamentos do experimento.

Aranda, Jung e Caten (2008) destacam que o planejamento de experimentos é uma técnica utilizada para definir quais dados e em que quantidade e condições estes dados devem ser coletados durante um determinado experimento. Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis de entrada, a cada experiência, de maneira programada e racional, possibilitando estudo de numerosos fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis razoáveis, pois uma de suas aplicações principais está na procura dos fatores influentes.

2.2.2 Etapas de condução dos experimentos

Montgomery (1991) e Paiva (2004) estabelecem um procedimento para o planejamento e para a análise dos resultados:

- Reconhecimento e definição do problema: Nesta fase é importante definir os problemas dos produtos e processos de fabricação e os objetivos do experimento para que possa ser feita uma análise científica dos fatores nas variáveis de resposta.

- Escolha das variáveis de entrada (fatores de influência) e das faixas de valores em que estas variáveis serão avaliadas: devem-se verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como eles serão medidos.

- Escolha adequada da variável de resposta: de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos

- Delineamento dos experimentos: Nesta etapa se define de que forma o experimento será executado. Deve ser o mais simples possível, expondo o tamanho da amostra (número de réplicas) e a seqüência de execução dos ensaios.

- Execução dos experimentos: esta etapa deve ser realizada de forma aleatória, garantindo que o resultado do experimento seja independente da ordem na qual ele foi executado para a minimização dos efeitos não controláveis do processo.

- Análise dos resultados: Nesta etapa os resultados são analisados com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas.

- Elaboração das conclusões e recomendações: Feitas a partir da análise dos resultados, as conclusões e recomendações permitirão que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo.

2.2.3 Planejamento fatorial

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

De acordo com Montgomery (1991) é uma técnica estatística que permite quantificar os efeitos ou influência de um ou mais fatores, além de ser a única maneira de se determinar interações entre os mesmos.

Devido ao pequeno número de ensaios utilizados, o planejamento fatorial é indicado para o início do procedimento experimental quando há necessidade de se definir as variáveis de influência e estudar seus efeitos sobre a variável de resposta escolhida. Deve-se destacar também que o este tipo de planejamento é um modelo de efeitos fixos, assim os resultados de sua análise não podem ser transferidos para outros níveis que não os analisados no planejamento (BUTTON, 2005).

Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo. Um projeto fatorial completo permite estudar os efeitos principais e todas as interações entre os fatores controláveis cobrindo todo o espaço experimental. Entretanto, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de experimentos para esses fatores cresce exponencialmente. Uma quantidade muito grande de fatores pode tornar um processo de experimentação inviável. Desta forma pode-se optar por um projeto fatorial fracionado executando apenas uma fração dos ensaios e obtendo as mesmas informações relevantes do projeto fatorial completo, ou seja, os efeitos

principais e os efeitos de interação de dois fatores. As informações que são perdidas no projeto fatorial fracionado são as interações de mais alta ordem, mas que a princípio não são significativas (RIBEIRO; CATEN, 2003).

Paiva (2004) estabelece que para se executar um planejamento fatorial, o primeiro passo é especificar os fatores e os níveis a serem estudados bem como a variável de resposta, ressaltando que um processo pode ter mais de uma variável de resposta. Com estes padrões estabelecidos o planejamento torna-se fácil de conduzir além de garantir experimentos balanceados

O número de experimentos em um planejamento fatorial é calculado com relação à quantidade de fatores e níveis. Considerando um planejamento com n níveis e k fatores, a quantidade de experimento a serem realizados é n^k (BIZI, 2007).

A Figura 5 mostra o esquema de certo número de fatores k atuando sobre um sistema, produzindo as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema atua como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz as respostas observadas como saída. O objetivo do planejamento fatorial é descobrir essa função, o obter uma aproximação satisfatória para ela. Com o conhecimento desta função poderão ser escolhidas as melhores condições de operação do sistema.

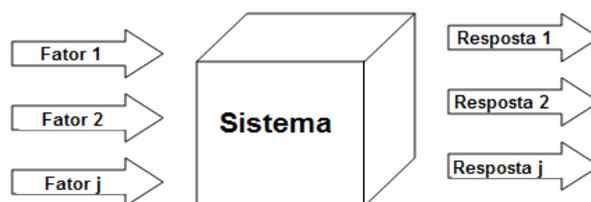


Figura 5 - Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas

Fonte: Barros Neto, Escarmínio, Bruns, 1995.

2.2.3.1 Planejamento fatorial em dois níveis 2^k

Os planejamentos fatoriais, com k fatores e 2 níveis, são denominados planejamentos fatoriais 2^k . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos (BUTTON 2005).

Box, Hunter e Hunter (1978) ressaltam que o planejamento fatorial 2^k é o caso mais simples deste tipo de planejamento em que cada fator está presente em apenas dois níveis. Por conveniência na hora de interpretar os resultados de análise de um projeto fatorial em dois níveis, o valor mínimo de cada variável de entrada corresponde a -1 e o valor máximo a +1.

Para ilustrar, considere-se um planejamento (Tabela 4) com três fatores (X_1 , X_2 e X_3), cada um destes parâmetros testado com dois níveis (-1, +1). Trata-se de um planejamento fatorial 2^3 que apresenta como variável de resposta R_i . É importante ressaltar que a ordem de realização do teste deve ser definida aleatoriamente.

Tabela 4 - Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^3

Ensaio	Fatores			Ordem dos ensaios	Resposta R_i
	X_1	X_2	X_3		
1	-1	-1	-1	6	R_1
2	+1	-1	-1	8	R_2
3	-1	+1	-1	1	R_3
4	+1	+1	-1	2	R_4
5	-1	-1	+1	5	R_5
6	+1	-1	+1	3	R_6
7	-1	+1	+1	4	R_7
8	+1	+1	+1	7	R_8

Fonte: Denver *et al.* (1992) e Montgomery (1991)

Com este tipo de planejamento e por meio da repetição dos ensaios originais é possível determinar os efeitos principais (variação da resposta quando se passa de um nível inferior para o nível superior de um fator) e de interação que as variáveis independentes produzem nas respostas (DEVOR, CHANG e SUTERLAND, 1992; BIZI, 2000). Esses efeitos e suas interações são facilmente calculados e analisados, levando em consideração a significância estatística dos mesmos, com auxílio de softwares, como Statistica e Minitab, dentre outros.

2.2.3.2 Planejamento fatorial com pontos centrais

Galdamez e Carpinetti (2004) estabelecem que o planejamento fatorial 2^k , com pontos centrais, ou planejamento fatorial composto, consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível intermediário aos níveis investigados das variáveis de entrada que fornece informações úteis sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores. Por sua vez Rodrigues e lemma (2005) afirmam que este tipo de delineamento é geralmente utilizado quando réplicas dos pontos fatoriais são inviáveis devido a grande demanda de equipamento, altos custos e tempo dentre outros fatores.

A ilustração do procedimento desta técnica pode ser observada na Tabela 5, que consta de um planejamento fatorial 2^2 (com dois fatores e dois níveis) e três ensaios no ponto central.

Tabela 5 - Matriz de planejamento com adição de ensaios no ponto central.

Ensaio	Variáveis de entrada		Resposta R_i
	X_1	X_2	
1	-1	-1	R_1
2	+1	-1	R_2
3	-1	+1	R_3
4	+1	+1	R_4
5	0	0	R_5
6	0	0	R_6
7	0	0	R_7

Fonte: Rodrigues e lemma, 2005.

2.2.3.4 Planejamento fatorial composto central com dois níveis

De acordo com Rodrigues e lemma (2005), o planejamento composto central ou delineamento composto central (DCC), apresenta 2^k pontos fatoriais, $2k$ pontos axiais e um número arbitrário de pontos centrais. Há várias possibilidades de escolha dos níveis dos pontos axiais, uma delas é a utilização de pontos do tipo $\pm\alpha$. Os valores de α podem ser determinados conforme a Equação 01:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (01)$$

Onde: k é o número de variáveis de entrada

α é o valor codificado dos pontos axiais

A matriz de planejamento da Tabela 6 mostra um DCC com 2^2 pontos fatoriais (quatro ensaios), 2k pontos axiais (quatro ensaios) e três pontos centrais perfazendo um total de onze ensaios experimentais.

Tabela 6 - Matriz de planejamento com adição de pontos axiais

Ensaio	Variáveis de entrada		Resposta R_i
	X_1	X_2	
1	-1	-1	R_1
2	+1	-1	R_2
3	-1	+1	R_3
4	+1	+1	R_4
5	0	0	R_5
6	0	0	R_6
7	0	0	R_7
8	$-\alpha$	0	R_8
9	$+\alpha$	0	R_9
10	0	$-\alpha$	R_{10}
11	0	$+\alpha$	R_{11}

$$\alpha = 1,41$$

Fonte: Rodrigues e lemma, 2005.

2.2.4 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Barros Neto; Scarmínio; Bruns (2002) descrevem que a metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma técnica que tem sido aplicada com sucesso na otimização de processos alimentícios, e consiste em um grupo de procedimentos matemáticos e estatísticos que são usados para estudar a relação entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) e um número de fatores (variáveis independentes). Esta metodologia gera um modelo matemático que descreve o processo em estudo, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

De acordo com Box e Draper (1987) o modelo que define de um modo geral uma superfície de resposta, a partir da qual é possível encontrar qual condição de operação leva ao ponto ótimo (máximo ou mínimo) da variável de saída é dado pela Equação 02. Usualmente a função dada pela Equação 02 é representada por um polinômio de segunda ordem ou modelo quadrático, na forma da Equação 03, como

uma aproximação da verdadeira função y , geralmente para que seja possível a obtenção de uma estimativa mais precisa da condição ideal de operação de um processo,

$$Y = f(w_1, w_2, w_3, \dots, w_k) + \varepsilon \quad (02)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i w_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} w_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} w_i w_j + \varepsilon \quad (03)$$

onde β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} representam os coeficientes de regressão constantes, w_i , ($i = 1, 2, \dots, k$), são as variáveis independentes codificadas e ε o erro experimental.

Segundo Box, Hunter e Hunter (1978), a MSR é aplicada para analisar as relações entre uma ou mais variáveis de um conjunto quantitativo de fatores experimentais, que permite selecionar a combinação de níveis ótimos dos fatores na obtenção da melhor resposta para um determinado processo ou produto. As principais razões para a utilização da metodologia de superfície de resposta são:

- Determinar em que condições do experimento os fatores obtém o melhor resultado para a resposta em questão.
- Conhecer melhor as características das variáveis de resposta, obtendo assim, uma melhoria nas condições de operações de processos sem aumentar os custos na produção.
- Identificar qual o tipo de interação entre as variáveis quantitativas de entrada (tempo, velocidade, temperatura, pressão, etc.) e as de respostas.

2.2.5 Contribuição científica utilizando DOE e MSR

Oliveira *et al.* (2004) com o objetivo de otimizar a extração de inulina de raízes de chicória, e determinar as melhores condições e parâmetros de extração através dos processos por difusão em água quente, utilizou um planejamento composto central rotacional para avaliar a influência dos fatores temperatura da água e relação água/raiz (massa/massa seca) na resposta concentração de inulina.

Foram gerados um modelo polinomial de segunda ordem e a sua superfície de resposta, permitindo constatar que a extração de inulina aumenta numa dependência linear com o aumento da temperatura do banho, da relação água:raiz e da interação temperatura/relação água:raiz. A extração de inulina de raízes de chicória diminui numa dependência quadrática com o aumento da temperatura do banho e da relação água/raiz.

Melo, Mancine e Guerra (2003) em seus estudos para avaliar a atividade antioxidante de diferentes extratos de coentro (*Coriandrum sativum* L.), motivado pela busca de antioxidantes naturais que possam atuar isolados ou sinergicamente com outros aditivos, analisou o efeito sinergista entre os extratos aquoso e etéreo através de um planejamento fatorial 2^2 , com duas variáveis independentes (extratos aquoso e etéreo - duas diferentes concentrações de cada extrato) e uma variável dependente (percentual de inibição da oxidação). Os níveis de interesse experimental (+1 e -1) de cada fator foram determinados considerando a curva de inibição de oxidação obtida com diferentes concentrações desses extratos, com base no teor de fenólicos e carotenóides totais. Com os resultados desses estudos constatou-se que o extrato aquoso influenciou significativamente na inibição da oxidação e que as combinações testadas exibiram uma inibição da concentração sempre inferior à verificada para os extratos isolados, o que demonstrou a inexistência de sinergismo nos mesmos.

Pauletti (2008) em seu trabalho de otimização do processo de extração de óleo essencial de *Cinnamomum camphora* L avaliou a influência do tempo de extração no rendimento e no conteúdo de linalol do óleo essencial extraído pelo método de arraste a vapor. O experimento foi conduzido em uma bateria de sete extratores, de aço inoxidável com funcionamento simultâneo, acoplados a um mesmo gerador de vapor. Foram utilizadas 800 g de folhas e talos, *in natura*, e uma vazão de vapor de 25 mL. min⁻¹. Os níveis foram de 30, 60, 90 e 120 minutos de extração sendo realizadas sete repetições totalizando 28 corridas experimentais. A análise dos resultados indicou que embora as diferenças entre os tratamentos para teor e rendimento de óleo essencial tenham sido pequenas, a extração por 90 minutos foi estatisticamente superior aos menores tempos de extração. No entanto,

o conteúdo de linalol sofre redução quando o processo de extração é superior a 60 min.

Rocha (2006), utilizando um planejamento fatorial 2^k avaliou a influencia das variáveis de processo: pressão e tempo de extração, na composição do óleo de vetiver (*Vetiverias zizanooides*) extraído com CO₂ supercrítico. Teve como objetivo maximizar o rendimento de óleo essencial e a concentração de compostos de interesse, como álcoois e cetonas, e minimizar a concentração de compostos indesejados, como ácidos carboxílicos.

Oliveira (2007) realizou um processo de secagem convectiva dos rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) com o objetivo de determinar experimentalmente a influencia das variáveis operacionais de entrada, temperatura de secagem (Tg) e tamanho dos rizomas (Pt), sobre as variáveis de resposta, umidade final (X_R), rendimento (Rd) e composição química (Cq) do óleo essencial (obtido por hidrodestilação). Este estudo foi baseado em um planejamento fatorial 2^k com replica e adição de pontos centrais. Constatou-se que o aumento da temperatura do ar de secagem causou um decréscimo no teor de umidade final dos rizomas e um aumento no rendimento em óleo essencial. Com relação à composição química do óleo observou-se uma alteração significativa com a mudança dos níveis das variáveis de entrada do processo de secagem dos rizomas de priprioca. A região ótima obtida no experimento requer temperaturas em torno de 60 °C e rizomas cortados em metades.

Rezzoug, Allaf e Boutetkedjiret (2005) visando otimizar o processo de extração do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) em um novo equipamento com pressão controlada, utilizaram a metodologia de superfície de resposta para avaliar os efeitos das variáveis de entrada, pressão, tempo de processamento e teor de umidade inicial das folhas de alecrim nas respostas rendimento global e constituintes químicos do óleo. As condições ótimas do experimento para estas respostas foram 410 kPa, 0,4g de H₂O e 15,8 min, os resultados mostraram que as variáveis pressão e tempo de processamento foram as mais significativas em ambas respostas analisadas.

Pinelo, Sineiro e Nunes (2005) Realizaram um estudo sobre a maximização do rendimento fenólico e da capacidade antioxidante e extrato de uva, obtidos por extração contínua tendo etanol como solvente e temperatura de processo de 50°C.

A otimização foi realizada adotando a metodologia de superfície de resposta para um planejamento fatorial com pontos centrais e variáveis de entrada, fluxo de solvente, carga e granulometria da amostra (pele, semente e pequena quantidade de hastes da uva). Os maiores valores de fenólicos e a capacidade antioxidante para o planejamento foram obtidos quando as variáveis de entrada se encontravam nos níveis: fluxo de 2 ml/min, 2,5 g da amostra e granulometria de 0,5 mm.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

O material botânico estudado, rizomas de pripioca (*Cyperus articulatus* L.), foi adquirido no município de Genipaúba - PA, proveniente de plantações familiares que se destinam à comercialização de quase toda sua produção, com grandes empresas de perfumaria e cosméticos, por esse motivo, as condições de cultivo, visam à obtenção de um material de boa qualidade.

Coletada em dezembro de 2008, a matéria prima foi limpa, selecionada e mantida em bandejas de 1 m² de área em ambiente aberto nas dependências da Usina de Processamento de Produtos Naturais, do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, sob temperatura média de 28°C expostas à ventilação ambiente. A umidade relativa do ar local foi, em média, 75%, por um período de 20 dias. Essas condições foram mantidas com o intuito de se estabelecer uma secagem natural à sombra.

Após a secagem, os rizomas foram triturados em um moinho tipo martelo, modelo B 611, marca MAQTRON, em seguida peneirados e separados de acordo com os tamanhos especificados no planejamento dos experimentos, com o auxílio do agitador de peneiras da marca PRODUTEST de ½ HP e 60 ciclos, e da série de peneiras Tyler com diâmetros de 0,5 mm, 0,84 mm, 1,19 mm, 2 mm, 2,38 mm e 3 mm.

3.1.1- Conteúdo de Umidade

A determinação do conteúdo de umidade dos rizomas, após a secagem natural e redução granulométrica, foi determinado pelo método direto (NORMAS, 1985) onde realizou-se 3 testes, utilizando aproximadamente 5 gramas do material

para cada teste, pesados em balança analítica da marca Chyo, série 90003, com precisão 0,0001g, que permaneceram em estufa com circulação de ar forçada, da marca Fabbe, equipada com regulador de temperatura manual, estável, na faixa de 80°C a 200°C, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas para a determinação da massa de sólido seco. O teor de umidade, expresso em porcentagem em base úmida ($X_{bu}\%$) foi obtido pela Equação 04, determinando 20 % de água na amostra.

$$X_{bu} \% = \left(\frac{m_a - m_{ss}}{m_a} \right) \cdot 100 \quad (04)$$

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foram estabelecidas as variáveis de entrada do processo que possivelmente influenciariam nas respostas rendimento e composição química (componentes majoritários). As variáveis selecionadas foram: carga (g) e granulometria (mm) dos rizomas de *priprioca* e tempo de extração (min) do óleo essencial.

Utilizou-se um planejamento estatístico do tipo “Delineamento Composto Central” (DCC), para avaliar a influência das variáveis de entrada nas respostas: rendimento em óleo essencial e teor de constituinte majoritário. O método será abordado em três etapas: a primeira de oito pontos que constitui um fatorial 2^3 , a segunda de seis pontos que constitui os pontos axiais incluídos para formar o DCC; e a última, de quatro pontos, correspondentes à repetição dos experimentos no ponto central a fim de estabelecer a precisão (estimativa da variância) e o erro experimental, perfazendo um total de 18 corridas (RODRIGUES e IEMA, 2005). Dessa forma, pode-se obter um modelo estatístico que prediga a região ótima do processo, na faixa dos níveis estipulados das variáveis de entrada deste trabalho, através da metodologia de superfície de resposta.

3.2.1 Determinação dos níveis do experimento

Após se estabelecer as variáveis de entrada e a técnica de planejamento, o próximo passo é a obtenção dos valores reais dos níveis, já que os valores

codificados são estabelecidos de acordo com a técnica empregada. As variáveis de entrada receberam codificações e cinco níveis diferentes de variação: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada

Variáveis de entrada		Níveis				
Reais (unidade)	Codificadas	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
Carga (g)	X_1	64	400	400	600	736
Granulometria (mm)	X_2	0,61	1,015	1,6	2,19	2,58
Tempo (min)	X_3	40	60	90	120	140

A determinação dos níveis reais contidos na Tabela 09, para as variáveis carga e tempo decorreu da seguinte forma: inicialmente foram escolhidos os níveis -1 e $+1$ e com posse desses valores os demais níveis foram calculados conforme a Equação 04. Para a granulometria foram obtidos cinco níveis através de médias aritméticas (níveis médios) entre os diâmetros das peneiras utilizadas no trato da matéria prima (Tabela 10). De posse desses valores, considerou-se os valores médios 1,015 e 2,19 como sendo os níveis $+1$ e -1 para o cálculo dos valores reais dos níveis ($-\alpha$, 0 , $+\alpha$), verificando a aproximação entre os dados (Tabela 11) que determinou o uso dos níveis médios no experimento, este fato foi possível após alguns testes de peneira, onde se buscava ajustar os diâmetros e conseqüentemente as médias aos cálculos dos valores corretos (Níveis de X_2).

O valor codificado de α foi calculado de acordo com a Equação 01, de onde se obteve $\alpha = 1,6818$.

A codificação dos valores é dada pela Equação 05, de onde também se obtém o valor real (BIZI, 2007).

$$X = \frac{x - \left(\frac{x_{+1} + x_{-1}}{2} \right)}{\left(\frac{x_{+1} - x_{-1}}{2} \right)} \quad (05)$$

Onde:

X é a variável codificada

x é a variável em unidades originais

x_{+1} é o valor original da variável codificada no nível $+1$

x_{-1} é o valor original da variável codificada no nível -1

Tabela 8 - Diâmetros médios

Diâmetros obtidos da análise de peneiras (mm)	0,50 - 0,84	0,84 - 1,19	1,19 - 2,00	2,00 - 2,38	2,38 - 3,00
Diâmetros médios (mm)	0,67	1,015	1,595	2,19	2,58

Tabela 9 - Comparação entre os valores médios e os níveis de X_2 calculados

Níveis	Valores Médios	Níveis de X_2 calculados
- α	0,67	0,61
-1	1,015	1,015
0	1,595	1,6
+1	2,19	2,19
+ α	2,58	2,58

Para minimizar o erro, as 18 corridas experimentais são realizadas de forma aleatória. A Matriz de planejamento disposta na Tabela 12 encontra-se de forma padronizada de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978), contendo todas as possíveis combinações entre os níveis das variáveis de estudo que contribuirão para determinar seus efeitos e interações sobre as variáveis de resposta rendimento (Rend%) e constituinte majoritário (Cmaj %).

Tabela 10 - Matriz de planejamento

corridas	Variáveis de entrada codificadas			Variáveis de resposta	
	X ₁	X ₂	X ₃	REND (%)	CMAJ (%)
01	-1	-1	-1	REND ₁	CMAJ ₁
02	1	-1	-1	REND ₂	CMAJ ₂
03	-1	1	-1	REND ₃	CMAJ ₃
04	1	1	-1	REND ₄	CMAJ ₄
05	-1	-1	1	REND ₅	CMAJ ₅
06	1	-1	1	REND ₆	CMAJ ₆
07	-1	1	1	REND ₇	CMAJ ₇
08	1	1	1	REND ₈	CMAJ ₈
09	-1,6818	0	0	REND ₉	CMAJ ₉
10	1,6818	0	0	REND ₁₀	CMAJ ₁₀
11	0	-1,6818	0	REND ₁₁	CMAJ ₁₁
12	0	1,6818	0	REND ₁₂	CMAJ ₁₂
13	0	0	-1,6818	REND ₁₃	CMAJ ₁₃
14	0	0	1,6818	REND ₁₄	CMAJ ₁₄
15	0	0	0	REND ₁₅	CMAJ ₁₅
16	0	0	0	REND ₁₆	CMAJ ₁₆
17	0	0	0	REND ₁₇	CMAJ ₁₇
18	0	0	0	REND ₁₈	CMAJ ₁₈

Após a determinação experimental das variáveis de resposta, os valores obtidos foram analisados com o auxílio do software Statística 7.0, para a determinação dos pontos ótimos e modelos representativos do processo.

3.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Na extração do óleo essencial de *Cyperus articulatus* L., foi empregado o método de destilação por arraste com vapor. Para isto utilizou-se um extrator de leito fixo (7) acoplado a um dispositivo de coleta e indicação volumétrica (8), um condensador (9) e a um banho de circulação criostático (10) (modelo F3-C, marca HAAKE, com *set point* em 10°C) usado na refrigeração do condensador conforme indicado na Figura 6 (FARIA JÚNIOR, 2008).

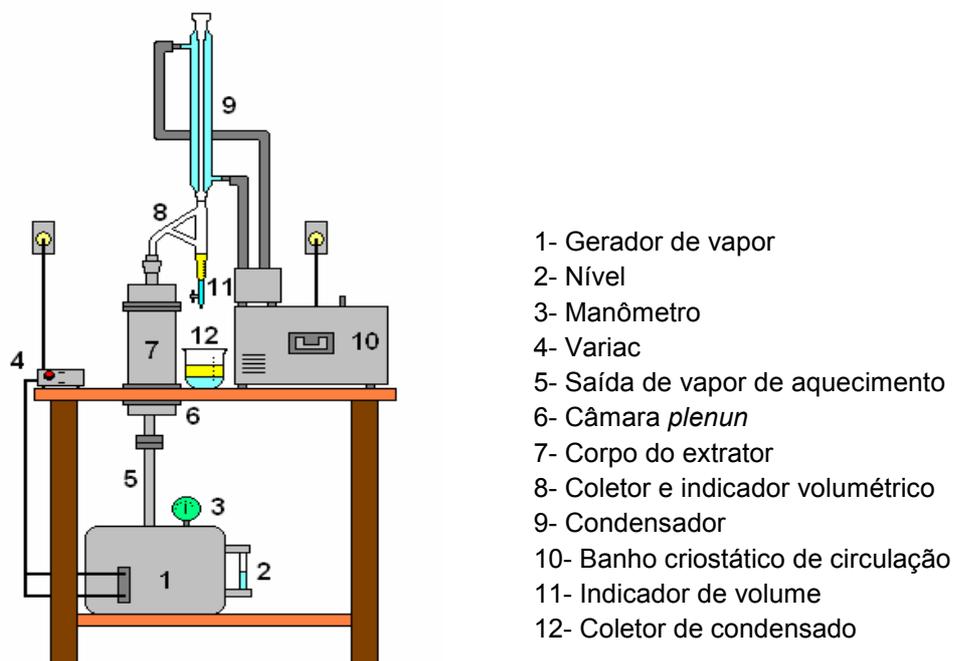


Figura 6 - Esquema do arranjo experimental

Fonte: FARIA JÚNIOR, 2008.

A Tabela 11 mostra os componentes do sistema de arraste a vapor, bem como material de fabricação as capacidades e suas funções.

Tabela 11 - Especificações do sistema de arraste a vapor

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

(Fonte: FARIA JÚNIOR, 2008)

Seguindo o planejamento de experimentos disposto na Tabela 10 (página 49), utiliza-se a massa do material botânico, de acordo com sua granulometria, em balança eletrônica da marca GEHAKA, modelo BG 4000, com precisão de 0,01g e alimenta-se o extrator. Então o variac deve ser ligado em sua potência máxima até comesse a evaporação da água contida no gerador de vapor, dando início às corridas experimentais. O óleo extraído em cada corrida, é recolhido em tubos de ensaios aferidos, passa por centrifugação e só depois seu volume é medido. O cálculo do rendimento em óleo essencial, em base úmida, é feito através da Equação 06, conforme Santos *et al.* (2004):

$$\text{Rend (\%)} = \frac{V_0}{m} 100 \quad (06)$$

Onde: Rend (%) é o rendimento em óleo essencial

V_0 o volume de óleo obtido experimentalmente (mL)

m corresponde à massa da amostra sólida utilizada experimentalmente.

Após a retirada da água residual, feita pela adição de sulfato de sódio anidro ao meio, com uso de uma pipeta Pasteur recolhe-se uma pequena amostra do óleo essencial, coloca-se em frasco âmbar, lacra-se e acondiciona-se em ambiente apropriado (6 °C) para posterior análise química. As etapas de todo o processo estão sintetizadas no Fluxograma contido na Figura 7.



Figura 7 - Fluxograma do processo de extração de óleo essencial de priprioça por arraste a vapor

3.4 ANALISE DO ÓLEO ESSENCIAL DE PRIPRIOCA

A análise das amostras de óleo essencial de priprioça foi efetuada no Laboratório Adolpho Ducke do MPEG, por cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa, no equipamento Shimadzu-QP2010 com coluna capilar Rtx-5MS (30m x 0,25mm, 0,25µm de espessura de filme) nas seguintes condições operacionais: programação de temperatura 60°C a 240°C, com gradiente de 3°C/min; temperatura do injetor 250°C; com hélio como gás de arraste; tipo de injeção *splitless* (2µL de uma solução na proporção de 2µL de óleo para 1mL *n*-hexano). As identificações foram feitas por comparação dos espectros de massa e tempo de retenção, com os registros da biblioteca NIST-05, e com dados da literatura (ADAMO, 2007).

3.4.1 Determinação dos constituintes do óleo essencial de priprioca

Após a análise qualitativa do óleo essencial, foram determinados somente os constituintes correspondentes à corrida 1, que serviu de base para a determinação dos constituintes das demais corridas por comparação entre os índices de retenção.

Como já anteriormente exposto, o óleo essencial de priprioca é uma mistura que varia em torno de 100 constituintes químicos, não apresentando um constituinte majoritário. Entretanto, neste trabalho será considerado majoritário o constituinte que apresentar o maior percentual médio na composição total do óleo. Este percentual médio foi determinado calculando-se a média aritmética entre os resultados das corridas experimentais para a resposta C_{maj} , para os constituintes presentes que apresentassem valores superiores a 2%.

3.5 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Após a realização dos experimentos, segundo o planejamento proposto, os resultados para Rend (%) e C_{maj} foram analisados pela superfície de resposta e curvas de nível, para obtenção do ponto ótimo do processo. Foi então gerado o modelo polinomial de segunda ordem, cuja forma geral para três variáveis, é dada pela Equação 07:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_3 X_3 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (07)$$

3.5.1 Otimização por sobreposição de curvas.

No caso de se trabalhar com duas ou mais variáveis de resposta, uma maneira de se verificar a região onde os valores de todas as respostas sejam os desejáveis para o processo em estudo, é fazer uma sobreposição dos gráficos representativos das curvas de nível para cada resposta analisada. Dessa maneira é

possível localizar essa região ótima, e, até um ponto ótimo, de acordo com os níveis das variáveis operacionais de entrada.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA RENDIMENTO E CONSTITUINTE MAJORITÁRIO

Os rendimentos em óleo e a concentração do constituinte majoritário, obtidos na extração do óleo essencial de priprioca, estão dispostos na matriz de experimentos, Tabela 12, onde também se encontram as variáveis de entrada, codificadas e originais, e seus respectivos níveis. De posse dos resultados obtidos experimentalmente para as variáveis de resposta, realizou-se a análise estatística utilizando-se o aplicativo Statistica® 7.0, de onde se obtiveram os efeitos e as interações que as variáveis independentes exerceram nas respostas, além de outras saídas do software.

Tabela 12 - Matriz de experimento.

Corridas	Variáveis de entrada						Variáveis de resposta (unidade)	
	Codificadas			Originais (unidade)			Rend (%)	Cmaj (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	C (g)	G (mm)	T (min)		
01	-1	-1	-1	200	1,015	60	0,65	12,68
02	1	-1	-1	600	1,015	60	0,6	9,92
03	-1	1	-1	200	2,19	60	0,65	9,83
04	1	1	-1	600	2,19	60	0,5166	8,24
05	-1	-1	1	200	1,015	120	0,75	11,3
06	1	-1	1	600	1,015	120	0,8	8,89
07	-1	1	1	200	2,19	120	0,7	12,32
08	1	1	1	600	2,19	120	0,675	9,78
09	-1,6818	0	0	64	1,6	90	0,47	14,98
10	+1,6818	0	0	736	1,6	90	0,448	4,9
11	0	-1,6818	0	400	0,61	90	0,8	11,08
12	0	+1,6818	0	400	2,58	90	0,55	8,42
13	0	0	-1,6818	400	1,6	40	0,575	9
14	0	0	+1,6818	400	1,6	140	0,725	9,08
15	0	0	0	400	1,6	90	0,6375	8,93
16	0	0	0	400	1,6	90	0,625	10,23
17	0	0	0	400	1,6	90	0,525	9,66
18	0	0	0	400	1,6	90	0,6	10,01

4.1.1 Estimativas dos efeitos para a variável Rend (%)

Pela análise dos dados contidos na Tabela 13, todos os efeitos das variáveis de entradas e suas interações apresentaram significância estatística para Rend (%), para uma confiança de 95%, pois seus efeitos estimados são maiores que o erro padrão, em módulo. O diagrama de Pareto, ou gráfico de barras, mostrado na Figura 8, ilustra essa afirmação. Os números à direita das barras no diagrama de Pareto indicam os valores dos efeitos padronizados, ou seja, os efeitos estimados divididos pelo erro padrão correspondente (E_{pd}). Este resultado comprova que as modificações propositais nos níveis das variáveis de entrada influenciam consideravelmente na resposta rendimento. Entretanto, esses efeitos não devem ser interpretados somente com relação ao erro padrão ou ao gráfico de barras, havendo necessidade da confirmação desta análise com base em mais um parâmetro estatístico, valor-p (probabilidade), disponibilizado através da análise de variância, ANOVA, conforme a Tabela 14.

Tabela 13 - Estimativa dos efeitos para variável de resposta Rend (%).

Fatores	Efeitos	Erro padrão	E_{pd}
Grande média	0,605799	0,005975	101,3866
X_1	-0,028616	0,006477	-4,4181
X_1^2	-0,074318	0,006730	-11,0429
X_2	-0,099415	0,006477	-15,3491
X_2^2	0,078416	0,006730	11,6517
X_3	0,111397	0,006477	17,1990
X_3^2	0,060738	0,006730	9,0250
X_1X_2	-0,039600	0,008463	-4,6794
X_1X_3	0,052100	0,008463	6,1565
X_2X_3	-0,022900	0,008463	-2,7060

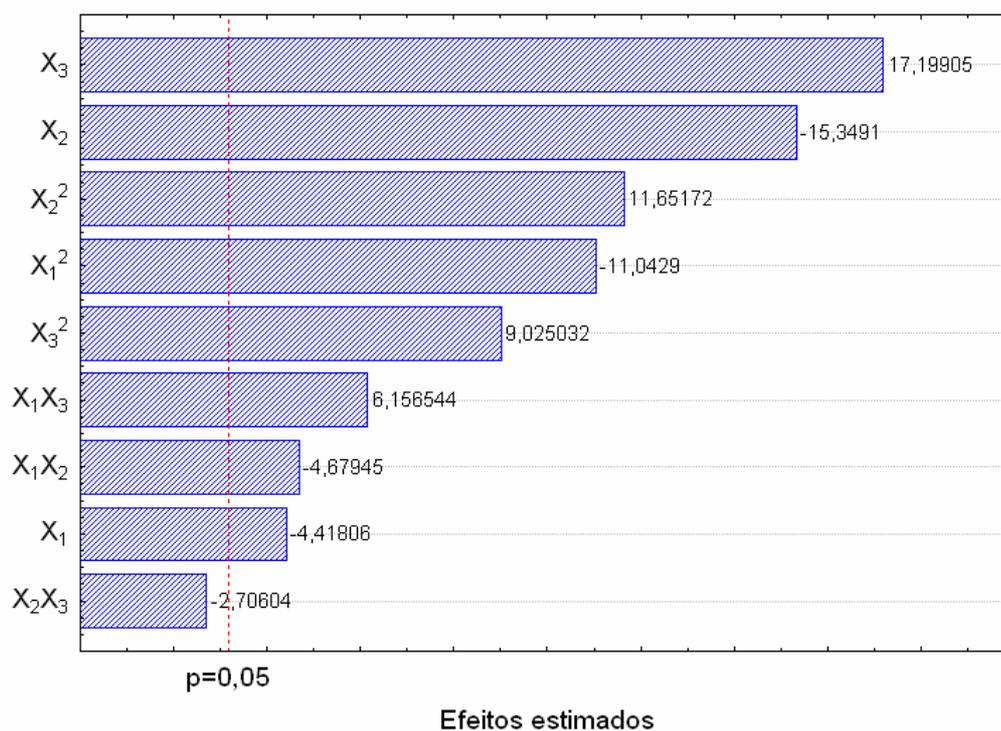


Figura 8 - Diagrama de pareto para a resposta Rend(%)

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta Rend (%).

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	0,002796	1	0,002796	19,5193	0,021526
X_1^2	0,017466	1	0,017466	121,9455	0,001591
X_2	0,033744	1	0,033744	235,5939	0,000601
X_2^2	0,019445	1	0,019445	135,7627	0,001358
X_3	0,042368	1	0,042368	295,8073	0,000428
X_3^2	0,011666	1	0,011666	81,4512	0,002872
X_1X_2	0,003136	1	0,003136	21,8972	0,018439
X_1X_3	0,005429	1	0,005429	37,9030	0,008623
X_2X_3	0,001049	1	0,001049	7,3227	0,073410
Falta de ajuste	0,025071	5	0,005014	35,0085	0,007314
Erro Puro	0,000430	3	0,000143		
Total (correlação)	0,172987	17			

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14, pode-se confirmar que os efeitos das variáveis e suas interações são estatisticamente significativos para a resposta Rend (%) por não apresentar evidência de estar dentro da região de hipótese nula. Isto é confirmado pela ordem de grandeza de todos os valores

numéricos estimados da coluna de probabilidade (valor-p), que são inferiores ao limite de 0,05 (5%).

4.1.2 Modelo proposto para Rend (%)

Para o ajuste do modelo DCC, foram considerados os coeficientes de regressão de todos os efeitos (Tabela 15), ou seja, o modelo polinomial completo, cujo coeficiente de determinação (R^2) é 0,85295 indicando que a correlação proposta (Equação 08) reproduz ou explica cerca de 85,3 % das variabilidades experimentais.

Tabela 15 - Coeficiente de regressão para a resposta Rend (%)

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão
Grande média	0,605799	0,005975
X_1	-0,014308	0,003238
X_1^2	-0,037159	0,003365
X_2	-0,049707	0,003238
X_2^2	0,039208	0,003365
X_3	0,055699	0,003238
X_3^2	0,030369	0,003365
X_1X_2	-0,019800	0,004231
$X_1 X_3$	0,026050	0,004231
X_2X_3	-0,011450	0,004231

$$R^2 = 0,85295$$

$$\begin{aligned} \text{Rend (\%)} = & 0,605799 - 0,014308X_1 - 0,037159X_1^2 - 0,049707X_2 + \\ & 0,039208X_2^2 + 0,055699X_3 + 0,030369X_3^2 - 0,019800X_1X_2 + 0,026050X_1X_3 \quad (08) \\ & - 0,011450 X_2X_3 \end{aligned}$$

Os valores originais das variáveis codificadas X_1 , X_2 e X_3 são relacionados de acordo com a Equação 05 que dá origem Equações 09, 10 e 11.

$$X_1 = \frac{C}{200} - 2 \quad (09)$$

$$X_2 = \frac{G-1,6}{0,59} \quad (10)$$

$$X_3 = \frac{T}{30} - 3 \quad (11)$$

4.1.3 Qualidade do modelo proposto

4.1.3.1 Análise dos resíduos para Rend (%)

Na Tabela 16 estão indicados os valores observados (experimentais), os valores preditos pelo modelo proposto e os resíduos (e), estes últimos dados pela Equação 12. Observa-se que os resíduos são muito baixos, na faixa compreendida entre (-0,0831; 0,0592), indicando que o modelo é capaz de prever adequadamente os pontos experimentais.

$$e = y - \hat{y} \quad (12)$$

Onde y e \hat{y} representam os valores observados e preditos pelo modelo, respectivamente.

Tabela 16 - Valores observados, estimados e resíduos

y	\hat{y}	e
0,6500	0,6413	0,0087
0,6000	0,6002	-0,0002
0,6500	0,6044	0,0456
0,5166	0,4841	0,0325
0,7500	0,7235	0,0265
0,8000	0,7866	0,0134
0,7000	0,6408	0,0592
0,6750	0,6247	0,0503
0,4700	0,5248	-0,0548
0,4480	0,4766	-0,0286
0,8000	0,8003	-0,0003
0,5500	0,6331	-0,0831
0,5750	0,5980	-0,0230
0,7250	0,7854	-0,0604
0,6250	0,6058	0,0192
0,6000	0,6058	-0,0058
0,6125	0,6058	0,0067
0,6000	0,6058	-0,0058

Na distribuição de resíduos para a resposta Rend (%), visualizada na Figura 9, observa-se que os resíduos são independentes e normalmente distribuídos, portanto não apresentam comportamento sistemático. Neste caso, o modelo obtido pode ser preditivo e, portanto, útil para o projeto de unidades de extração em maior escala.

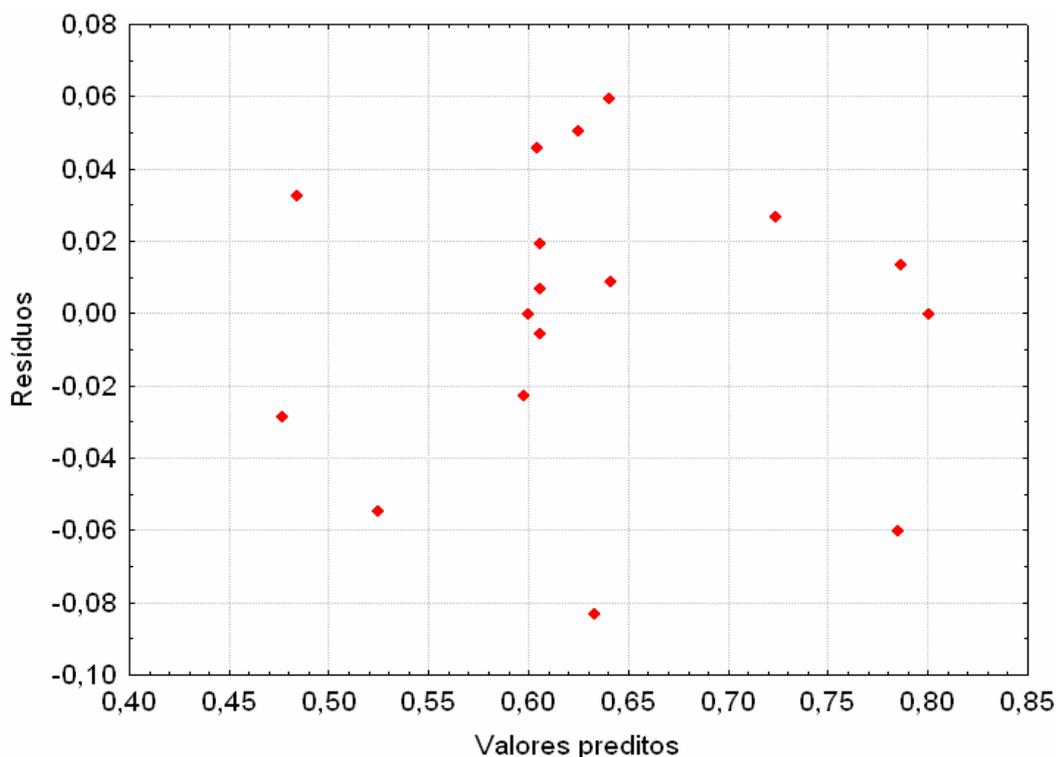


Figura 9 - Distribuição dos resíduos para Rend (%).

4.1.3.2 Teste de F para Rend (%)

De acordo com os dados da Tabela 14 (página 56) verifica-se que $F_{0,05;5;3} = 35,083$ (estimado) é maior que $F_{0,05;5;3} = 9,013$ (tabelado ou crítico), evidenciando falta de ajuste. Contudo, de acordo com Box, Hunter e Hunter (2005), este fato não é decisivo para rejeitar um modelo. O fator mais importante para a capacidade de um modelo prever adequadamente valores experimentais é a diferença entre os valores observados e os preditos, ou seja, os resíduos, que neste caso são muito baixos, conforme a Tabela 16. O valor de F crítico foi determinado com o auxílio dos Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor (Rodrigues e lema, 2005) para a confiabilidade de 5%.

4.1.4 Superfície de resposta e curvas de nível para Rend (%)

As superfícies de resposta, em função de X_1 e X_2 (Figuras 10) e X_1 e X_3 (Figura 12), foram construídas mantendo-se uma das variáveis fixadas no seu ponto estacionário. Os intervalos de (-2 a 2) para as variáveis de entrada foi adotado apenas para uma melhor visualização dos gráficos, contudo a análise estatística se restringirá ao intervalo de $(-\alpha$ a $+\alpha)$. A análise buscou definir as melhores condições de entrada para a obtenção dos maiores rendimentos. As curvas de nível ou contornos, Figuras 11 e 13, são uma opção útil de representação e servem também para estudar a tendência das respostas em função da variação dos níveis das variáveis independentes. A relação entre X_2 e X_3 não foi considerada na análise de otimização do processo por não ser estatisticamente significativa para a resposta rendimento em óleo essencial.

4.1.4.1 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_2

Na superfície de resposta e curvas de níveis das Figuras 10 e 11 respectivamente, verifica-se que os maiores rendimentos em óleo essencial são obtidos quando se trabalha com X_1 entre $(-1$ e $+\alpha)$ e com X_2 no intervalo compreendido entre $(-1$ e $-\alpha)$.

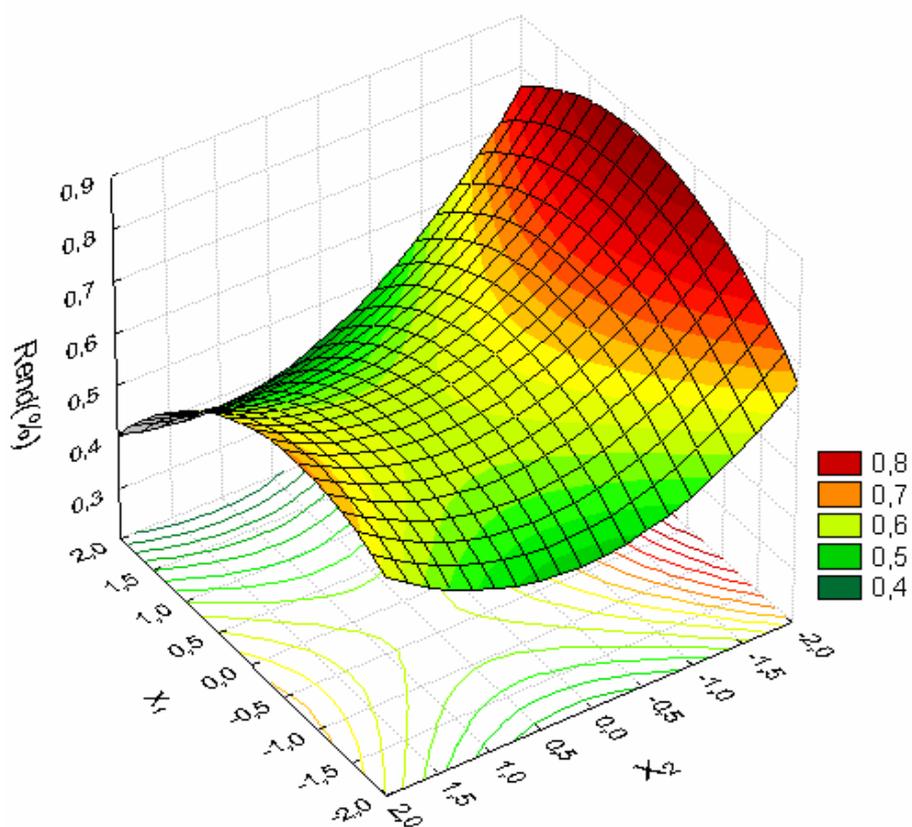


Figura 10 - Superfície de resposta para Rend (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3=0$.

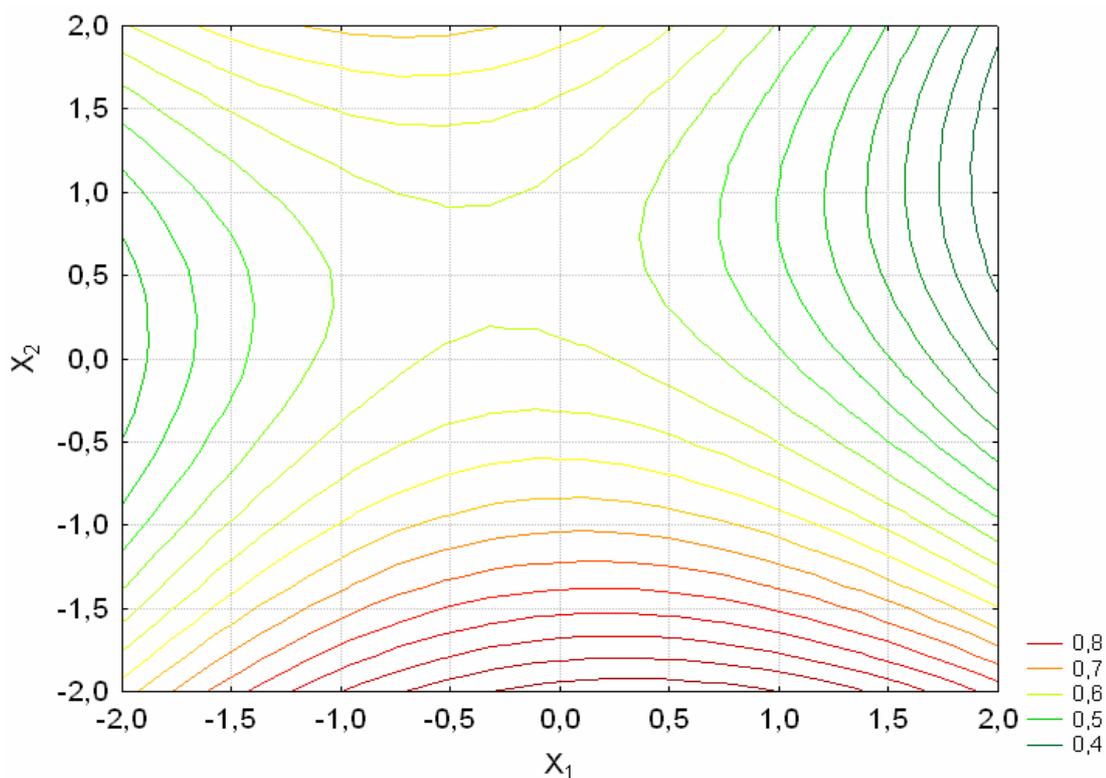


Figura 11 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3=0$.

4.1.4.2 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_3

Para a relação entre X_1 e X_3 verifica-se, através das superfícies de resposta e curvas de nível (Figuras 12 e 13), que os melhores rendimentos são obtidos quando os níveis das variáveis de entrada se encontram entre $(-1$ e $+\alpha)$ para X_1 (1 e $+\alpha$) para X_3 , com X_2 mantido no ponto zero.

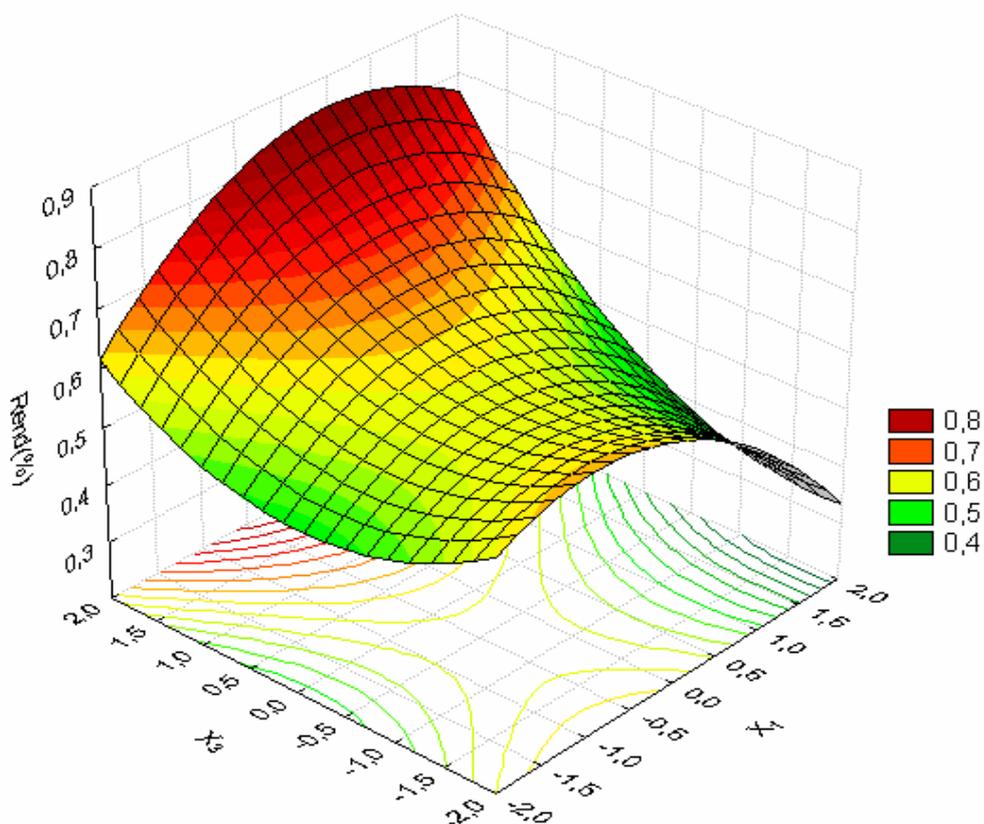


Figura 12 - Superfície de resposta para Rend (%) em função de X_1 e X_3 com $X_2=0$

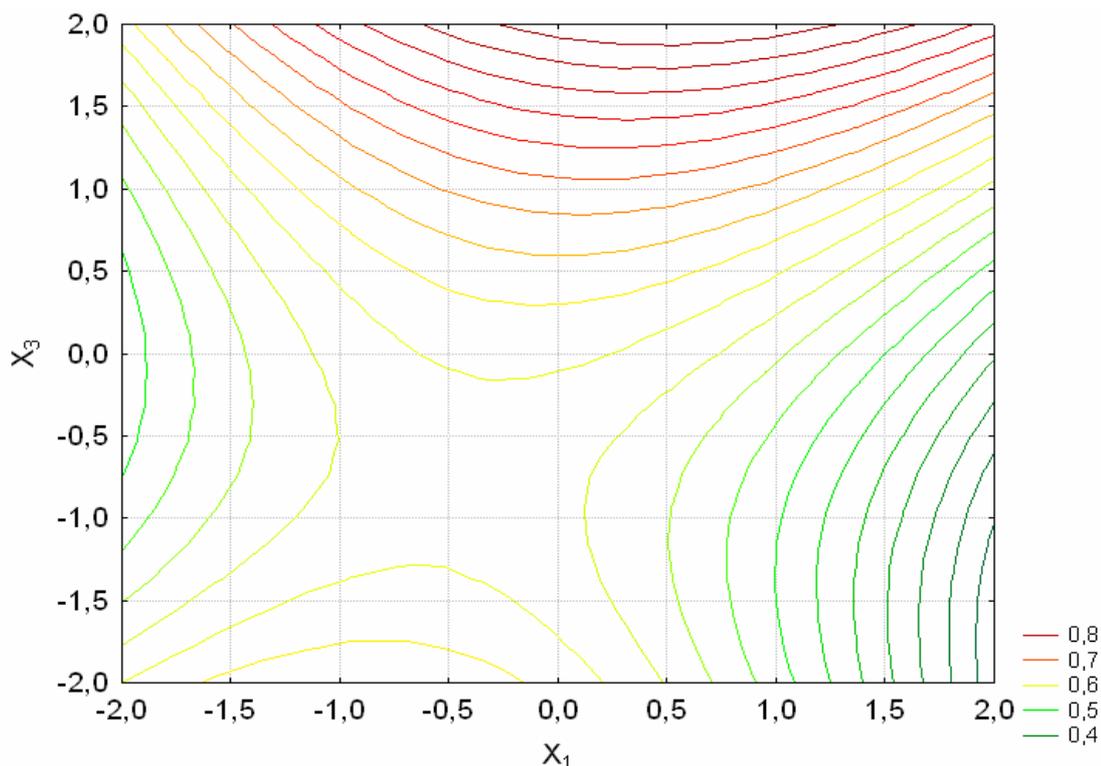


Figura 13 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X_1 e X_3 com $X_2=0$

4.1.5 Otimização do Experimento para a resposta Rend %

Após as análises das superfícies de resposta e respectivas curvas de nível para os pares de variáveis independentes (X_1 e X_2), (X_1 e X_3) e (X_2 e X_3) foi observado que a menor granulometria (X_2) propicia um aumento do rendimento em óleo. Assim, foi construída uma nova superfície de resposta e respectivas curvas de nível, (Figuras 14 e 15), visando obter-se o ponto ótimo do experimento para a resposta Rend (%), em função das variáveis independentes X_1 e X_3 mantendo-se X_2 no ponto $-\alpha$.

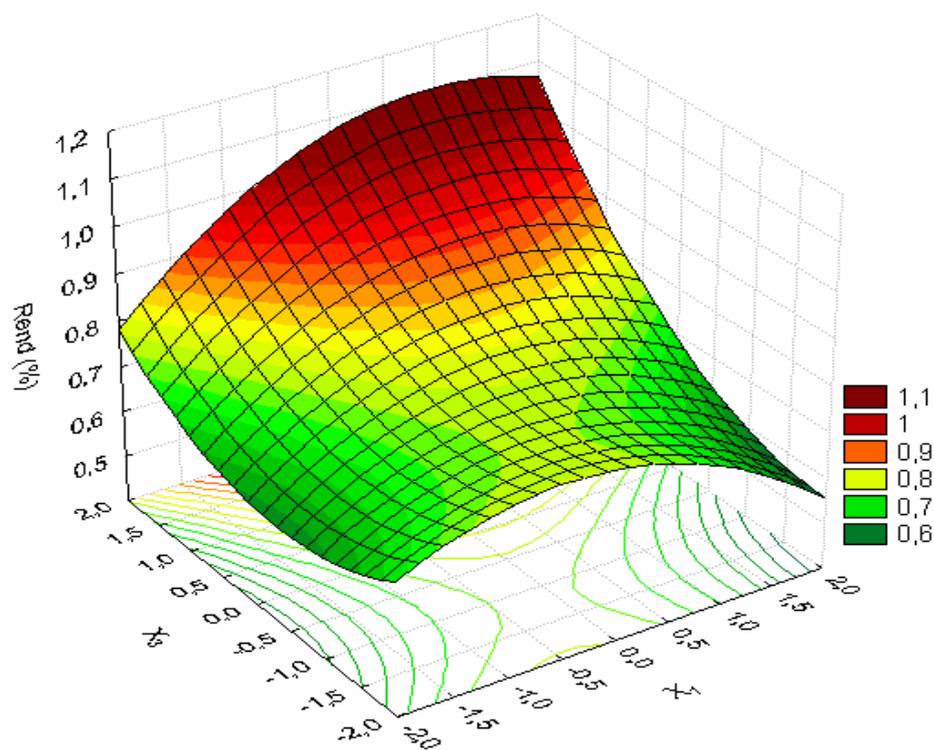


Figura 14 - Superfície de resposta para Rend(%) em função de X₁ e X₃ com X₂ = -α.

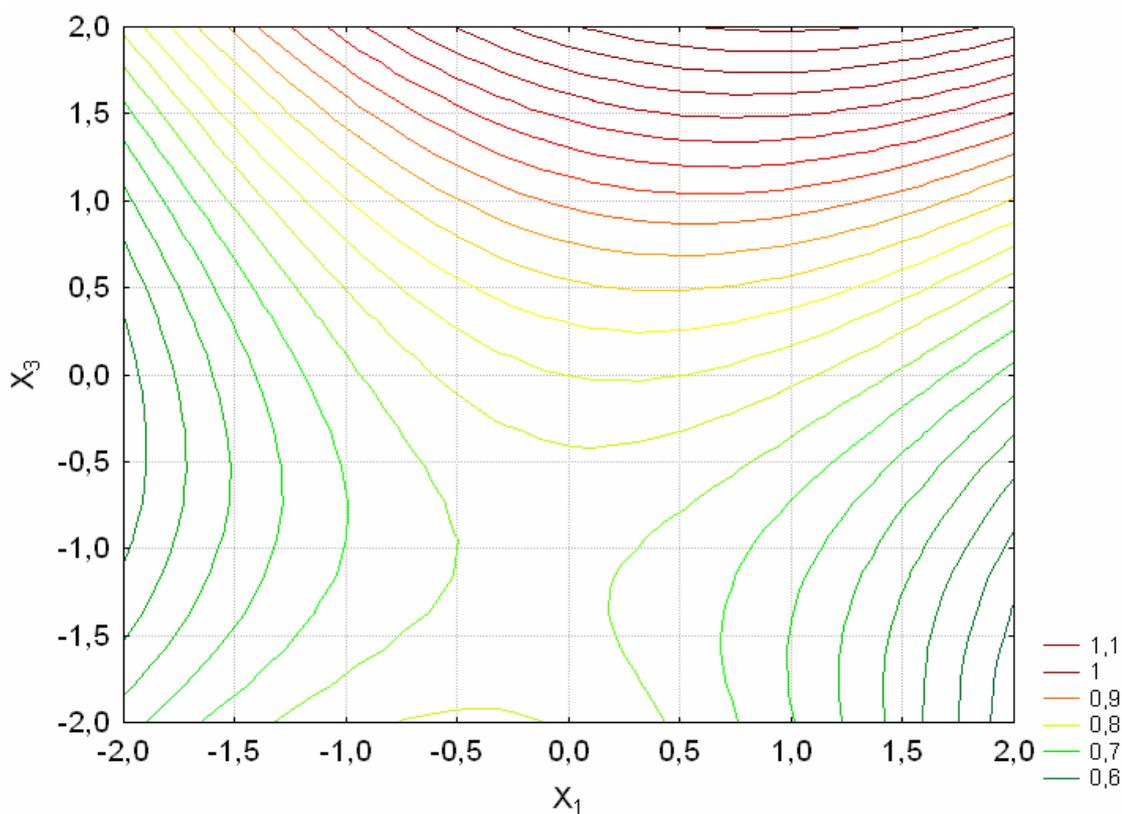


Figura 15 - Curvas de nível para Rend (%) em função de X₁ e X₃ com X₂ = -α

Analisando as Figuras 14 e 15 constata-se que os maiores rendimentos são obtidos quando X_1 varia no intervalo $(0; +\alpha)$, X_3 é mantido no ponto $+\alpha$ e $X_2 = -\alpha$, ou seja, para carga variando de 400g a 736g, menor granulometria (0,5 mm) e tempo de extração máximo (140 min). Uma análise similar podia ser feita em função das variáveis X_1 e X_2 , mantendo-se X_3 no maior nível, já que para o maior tempo de extração o rendimento em óleo é maximizado.

4.2 DETERMINAÇÃO DO CONSTITUINTE MAJORITÁRIO

A análise cromatográfica das 18 extrações do óleo essencial de pirioca, realizadas de acordo com o planejamento exposto na Tabela 12, apresentaram uma mistura com aproximadamente 100 constituintes, alguns ainda não identificados. Os cromatogramas do óleo essencial de pirioca, para os 18 ensaios podem ser observados no Apêndice A (Figuras A1-A18). Dentre os constituintes com maior percentual de concentração no óleo essencial destaca-se a mustaona (Figura 16) com um percentual médio de 9,964% como pode ser visto na Tabela 17, que representa somente os componentes com percentual médio igual ou maior que 2 % e que foram identificados. Desse modo, e concordando com o exposto no item 3.4.1 adotou-se o sesquiterpeno mustaona como constituinte majoritário. Os demais constituintes do óleo essencial (teores maiores de 1% e menores de 2%) não apresentaram resultados significativos, em termos de quantidade, e podem ser verificados no Tabela A1 para cada corrida experimental.

Tabela 17- Constituintes majoritários com teores médios acima de 2%.

CMAJ	α- pineno	Trans- pinocarveol	mirtenol	α- copaeno	β-selineno	Óxido de cariofileno	pogostol	mustacona	ciperotundona	α-ciperona
IR	636	1141	1200	1379	1492	1585	1659	1686	1705	1760
1	0	1,11	1,65	1,5	2,87	4,42	2,61	12,68	3,5	7,83
2	2,86	3,15	4,18	1,77	3,02	3,06	1,83	9,92	3,25	5,19
3	0	2,28	2,77	2,46	3,36	3,91	2,33	9,83	2,75	5,95
4	3,5	5,05	5,6	1,34	2,2	3	1,73	8,24	2,5	4,77
5	1,21	1,14	1,71	1,67	2,97	3,11	2,16	11,3	3,23	7,74
6	0,91	2,56	3,11	2,38	3,3	6,54	2,25	8,89	2,61	5,12
7	0,5	1,79	2,46	1,38	2,72	3,56	2,38	12,32	3,36	7,85
8	2,82	2,9	3,79	1,92	2,82	3,35	1,95	9,78	2,69	5,84
9	0	0	0,3	0,54	2,19	3,79	3,09	14,98	3,61	11,76
10	7,31	6,16	6,19	2,19	2,88	4,27	1,17	4,9	1,56	2,62
11	0,61	1,47	2,08	2,22	3,2	4,13	2,4	11,08	3,01	7,37
12	5,32	4,22	4,75	2,11	2,48	2,73	1,71	8,42	2,55	5,16
13	1,82	3,54	4,2	5,56	3,03	3,41	1,9	9	2,77	5,28
14	1,96	3,89	4,66	2,35	3,31	3,5	1,8	9,08	2,58	5,88
15	1,82	4,28	5,2	1,63	2,8	5,71	1,99	8,93	2,7	5,06
16	2,07	2,47	3,17	1,44	2,51	5,9	2,17	10,23	3,2	6,36
17	2,11	2,21	2,88	2,1	2,96	5,92	2,05	9,66	2,8	6,05
18	1,71	2,75	3,39	2,39	2,99	5,67	2,06	10,01	3,11	6,38
Média	2,029	2,83	3,45	2,05	2,87	4,22	2,09	9,96	2,88	6,23

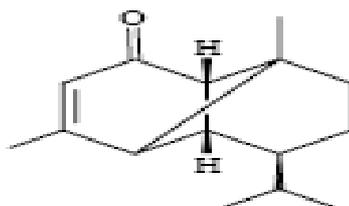


Figura 16- Estrutura da mustacona

4.2.1 Estimativas dos efeitos para a variável Cmaj (%)

Pela análise dos dados de saída para a resposta Cmaj dadas nas Tabelas 18 e 19 (ANOVA) e na Figura 17, considerando-se $\alpha = 0,05$; só foram estatisticamente influentes os efeitos das variáveis isoladas X_1 e X_2 e a interação binária X_2X_3 .

Tabela 18 - Estimativa dos efeitos para variável de resposta Cmaj

Fatores	Efeitos	Erro padrão	E_{pd}
Grande média	9,66874	0,284081	34,0351
X_1	-3,84458	0,307939	-12,4849
X_1^2	0,51138	0,319968	1,5982
X_2	-1,03883	0,307939	-3,3735
X_2^2	0,37703	0,319968	1,1783
X_3	0,25695	0,307939	0,8344
X_3^2	-0,12501	0,319968	-0,3907
X_1X_2	0,26000	0,402342	0,6462
$X_1 X_3$	-0,15000	0,402342	-0,3728
X_2X_3	1,61000	0,402342	4,0016

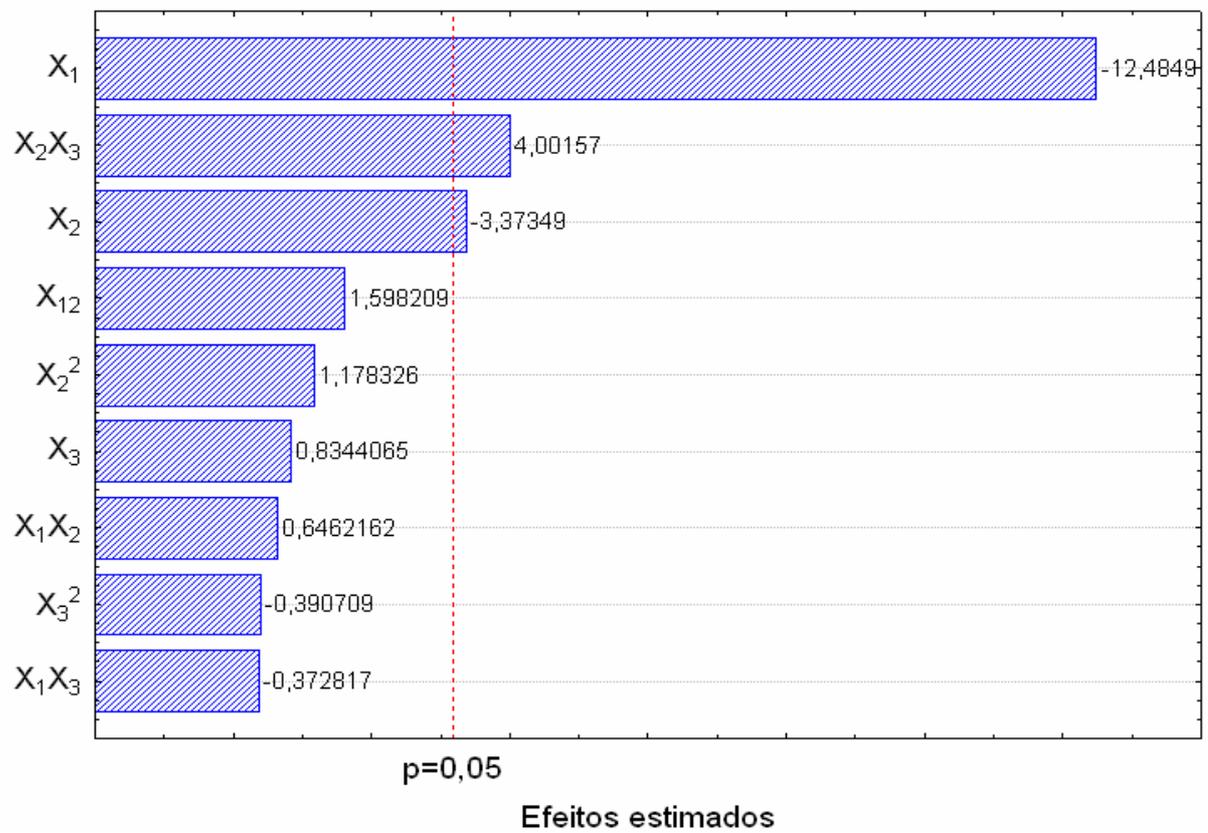


Figura 17 - Diagrama de Pareto para a resposta Cmaj

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta Cmaj (%).

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	50,46504	1	50,46504	155,8725	0,001108
X_1^2	0,82697	1	0,82697	2,5543	0,208289
X_2	3,68451	1	3,68451	11,3804	0,043299
X_2^2	0,44952	1	0,44952	1,3885	0,323622
X_3	0,22541	1	0,22541	0,6962	0,465278
X_3^2	0,04942	1	0,04942	0,1527	0,722105
X_1X_2	0,13520	1	0,13520	0,4176	0,564168
$X_1 X_3$	0,04500	1	0,04500	0,1390	0,734067
X_2X_3	5,18420	1	5,18420	16,0126	0,027980
Falta de ajuste	14,22634	5	2,84527	8,7882	0,051738
Erro Puro	0,97128	3	0,32376		
Total (correlação)	76,27005	17			

No apêndice podem ser verificadas as tabelas de análise de variância para os demais constituintes expostos na Tabela 17

4.2.2 Modelo proposto para Cmaj

Para o ajuste do modelo DCC, foram considerados os coeficientes de regressão de todos os efeitos (Tabela 20), visto que, ao se desconsiderar os efeitos sem significância estatística o coeficiente de determinação (R^2) passou de 0,80074 para 0,7809, optando-se dessa forma pelo modelo completo (Equação 13).

Tabela 20 - Coeficiente de regressão para a resposta Cmaj%

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão
Grande média	9,66874	0,284081
X_1	-1,92229	0,153969
X_1^2	0,25569	0,159984
X_2	-0,51941	0,153969
X_2^2	0,18851	0,159984
X_3	0,12847	0,153969
X_3^2	-0,06251	0,159984
X_1X_2	0,13000	0,201171
$X_1 X_3$	-0,07500	0,201171
X_2X_3	0,80500	0,201171

$$R^2 = 0,80074$$

$$C_{maj} = 9,66874 - 1,92229X_1 + 0,25569X_1^2 - 0,51941X_2 + 0,18851X_2^2 + 0,12847X_3 - 0,06251X_3^2 + 0,13000X_1 X_2 - 0,07500X_1 X_3 + 0,80500 X_2 X_3$$

13

Os valores originais das variáveis codificadas X_1 , X_2 e X_3 são relacionados de acordo com a Equação 05 que dá origem Equações 09, 10 e 11.

4.2.3 Teste da qualidade do modelo

4.2.3.1 Análise dos resíduos para C_{maj}

A Tabela 21 indica, para resposta C_{maj} , os valores observados (experimentais), os valores preditos pelo modelo proposto e os resíduos (e), verificando-se que o modelo é capaz de prever adequadamente os pontos experimentais, pois os resíduos, obtidos pela Equação 12, são baixos, na faixa compreendida entre (-2,259 e 1,360).

Tabela 21 - Valores observados, estimados e resíduos

y	\hat{y}	e
12,680	13,224	-0,544
9,920	9,269	0,651
9,830	10,315	-0,485
8,240	6,880	1,360
11,300	12,021	-0,721
8,890	7,766	1,124
12,320	12,332	-0,012
9,780	8,597	1,183
14,980	13,625	1,355
4,900	7,159	-2,259
11,080	11,075	0,005
8,420	9,328	-0,908
9,000	9,276	-0,276
9,080	9,708	-0,628
8,930	9,669	-0,739
10,230	9,669	0,561
9,660	9,669	-0,009
10,010	9,669	0,341

Conforme pode ser observado na Figura 19, os resíduos do modelo podem ser considerados normais, não tendo sido identificados padrões não aleatórios em sua formação, ou seja, os resíduos são independentes e normalmente distribuídos. Logo, tanto os resultados experimentais quanto o modelo quadrático completo para a variável CMAJ são adequados.

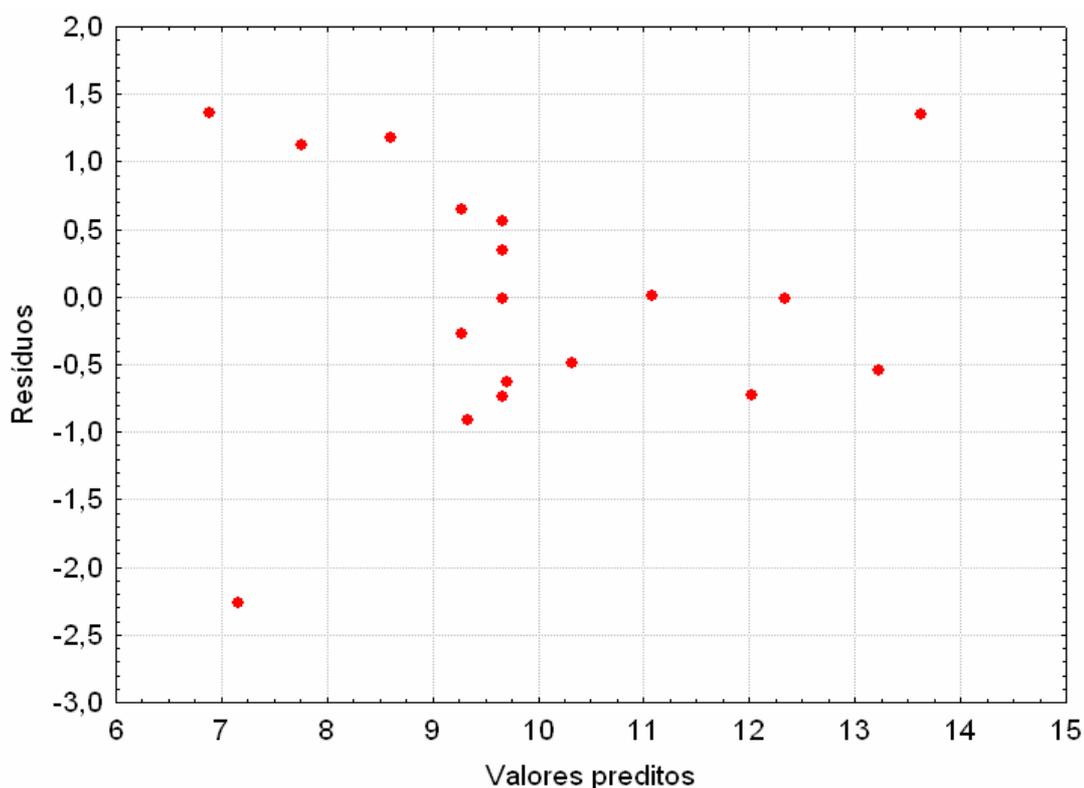


Figura 18 - Distribuição dos resíduos para resposta Cmaj

4.2.3.2 Teste F para Cmaj

O teste F para esta resposta confirma a adequação do modelo proposto, pois se verificou, através da Tabela 19 (ANOVA), e para a probabilidade de 5%, que o F estimado é maior que o F crítico, sendo $F_{0,05; 5;3} = 8,7882$ (estimado) e $F_{0,05;5,3} = 9,013$ (tabelado ou crítico). Admite-se, portanto, que o modelo é adequado e preditivo, ou seja, sem evidência de falta de ajuste.

4.2.4 Superfície de resposta e curvas de nível para Cmaj (%)

A única interação que mostrou ter efeitos significativos sobre a resposta Cmaj foi X_2X_3 . Entretanto, além da superfície de resposta para a relação entre X_2 e X_3 , foi considerada também a superfície para a relação X_1 e X_2 com o intuito de avaliar em que nível a variável X_2 poderia ser mantida na otimização de Cmaj (%) no processo.

4.2.4.1 Superfície de resposta e curvas de nível com X_1 e X_2 para Cmaj

A superfície de resposta e curva de nível, ilustradas nas Figuras 19 e 20, mostram que os melhores resultados para a resposta Cmaj em termos de teor do constituinte analisado (mostaona), são obtidos quando se trabalha com os maiores níveis de X_1 (entre -1 e $+\alpha$) e os menores níveis de X_2 (entre 1 e $-\alpha$), com $X_3 = 0$ para a faixa de níveis pré-estabelecida.

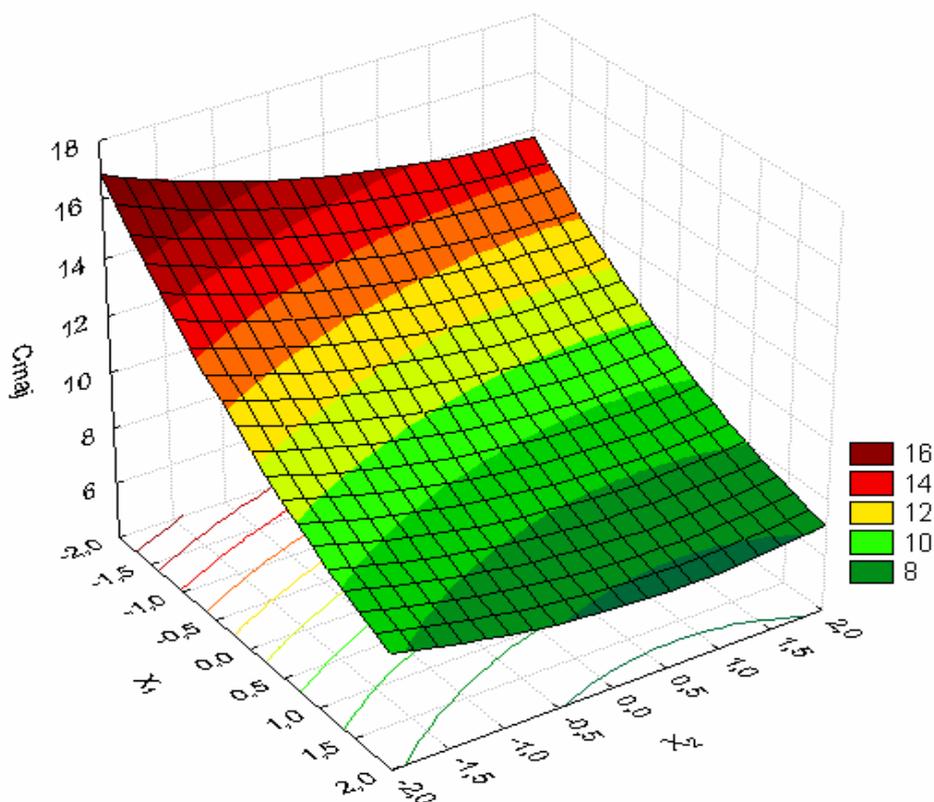


Figura 19 - Superfície de resposta para Cmaj(%) em função de X_1 e X_2 com $X_3 = 0$

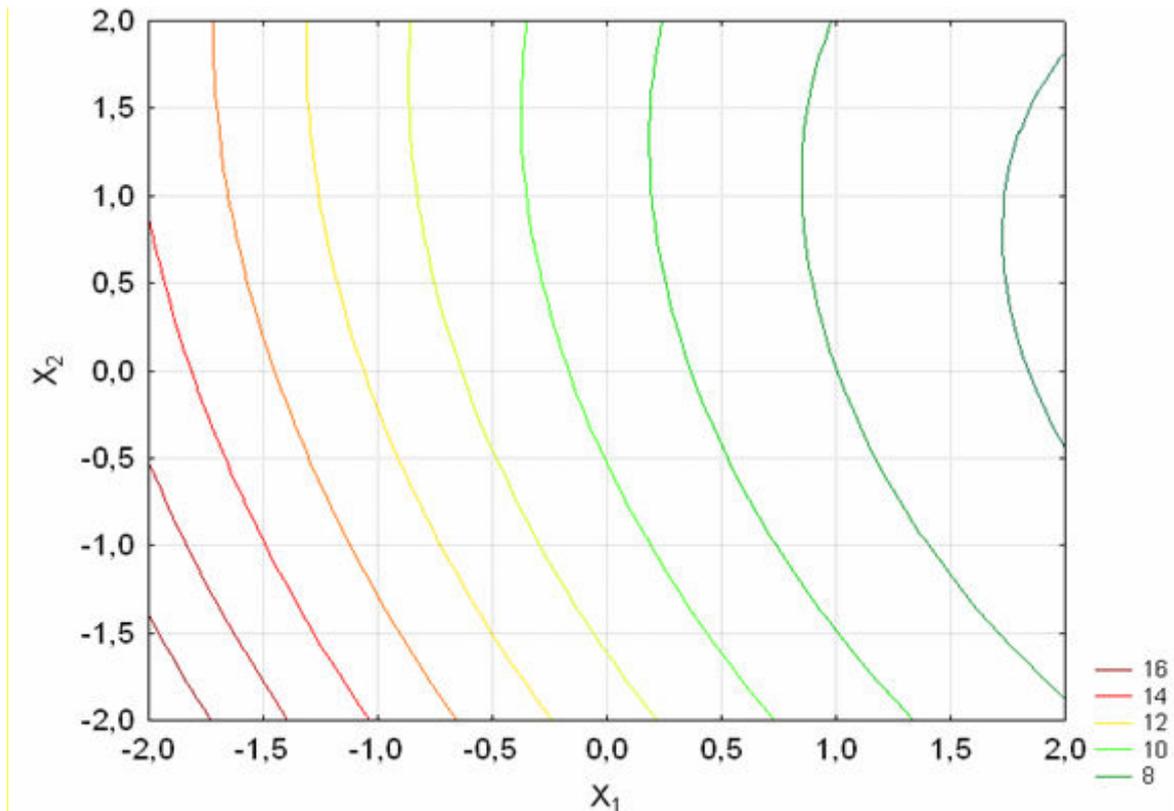


Figura 20 - Curvas de nível para C_{maj} (%) em função de X_1 e X_2 com $X_3 = 0$

4.2.4.2 Superfície de resposta e curvas de nível com X_2 e X_3 para C_{maj}

Com a análise das Figuras 21 e 22, verifica-se que os maiores teores de mustaona no óleo essencial de priprica são obtidos quando X_2 encontra-se nos maiores níveis (entre -1 e $+\alpha$), com X_3 nos menores (entre 1 e $-\alpha$).

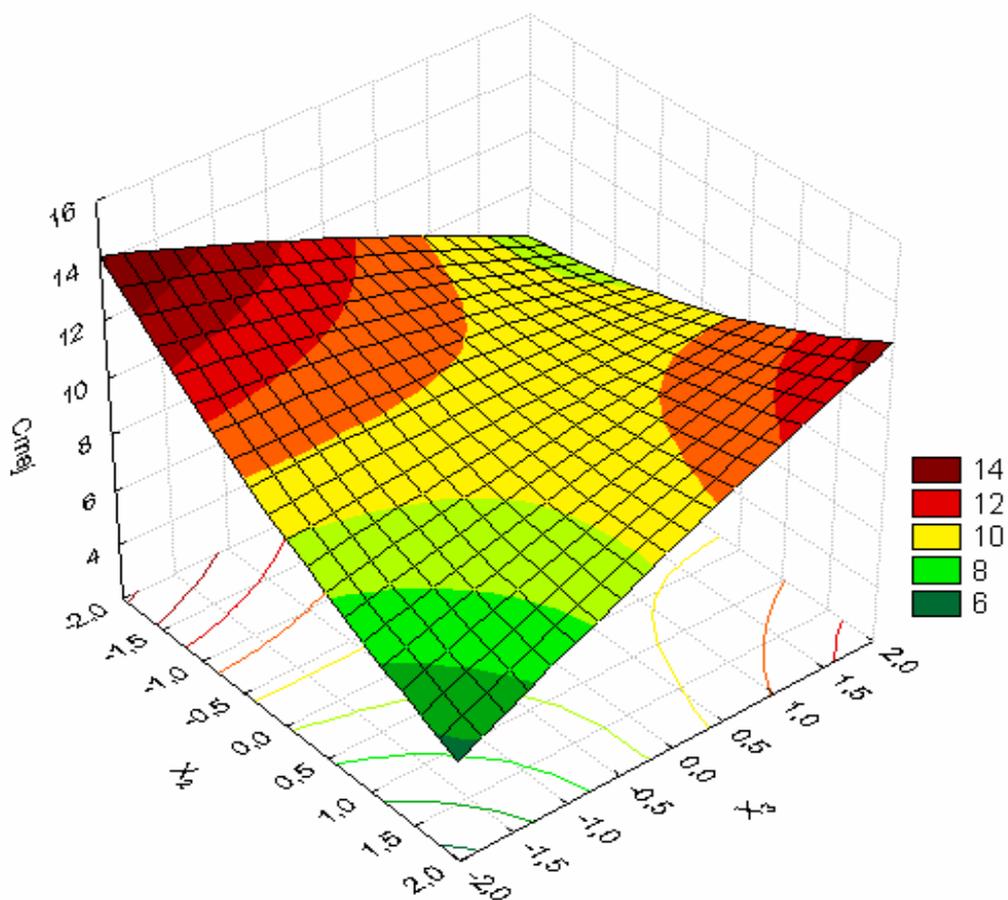


Figura 21 - Superfície de resposta para Cmaj (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = 0$

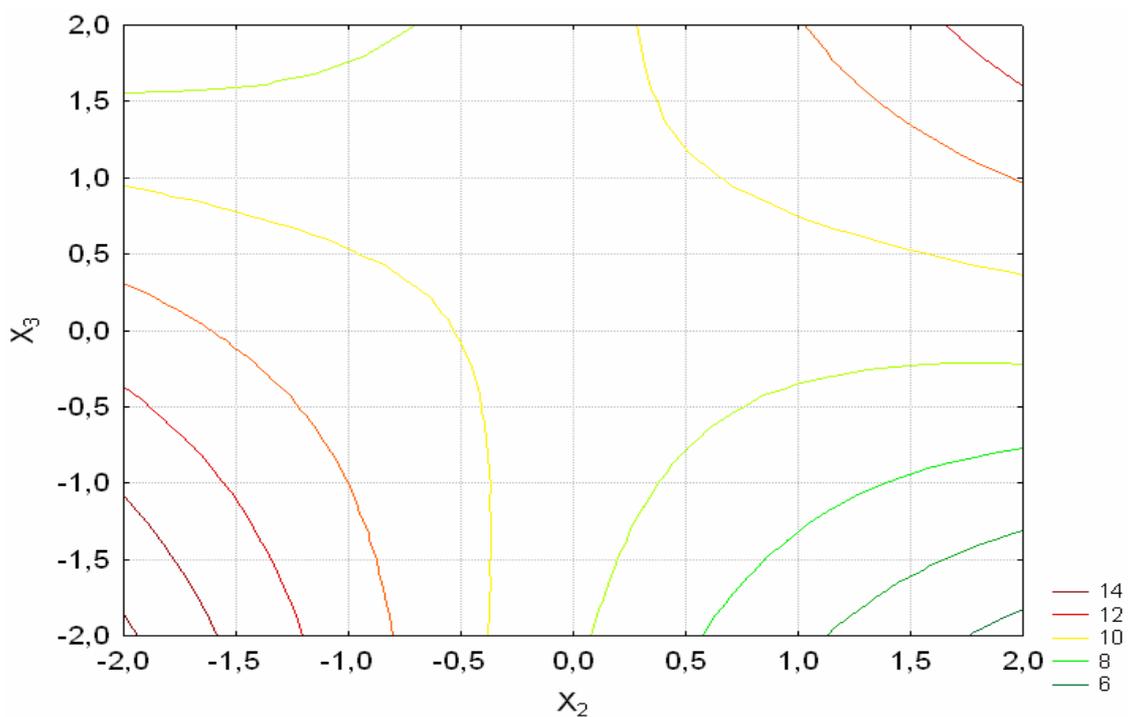


Figura 22 - Curvas de nível para Cmaj (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = 0$

4.2.5 Otimização para C_{maj}

Após análises feitas com base nas figuras 19, 20, 21 e 22, foi construída uma nova superfície de resposta e curvas de nível (Figuras 24 e 25 respectivamente), com a relação X_2 e X_3 e mantendo X_1 no ponto $-\alpha$, obtendo, dessa forma, a região ótima do experimento para a resposta C_{maj} (%). Os valores codificados para esta região estão compreendidos entre $(-\alpha; -1)$ para X_2 e $(-\alpha; -1)$ para X_3 , ou seja, para granulometrias de 0,61 mm a 1,6 mm, com um tempo de extração variando de 40 a 60 minutos e cargas em torno de 64 g observa-se os melhores valores para a resposta C_{maj}

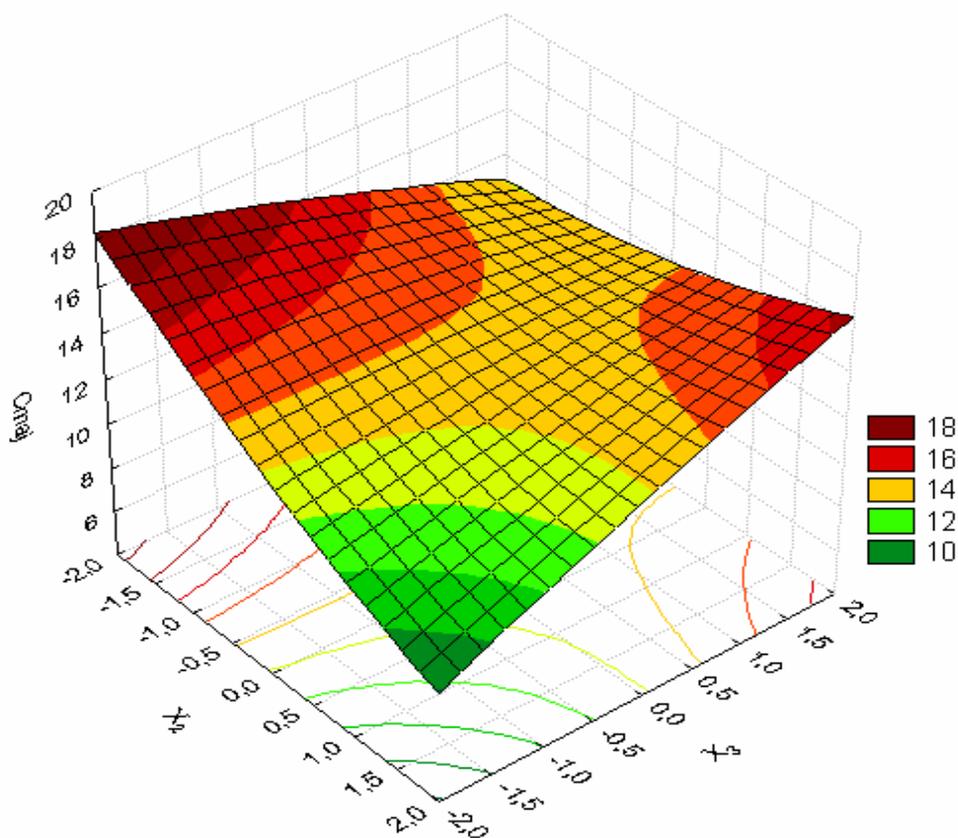


Figura 23 - Superfície de resposta para C_{maj} (%) com X_3 e X_2 com X_1 no ponto $-\alpha$.

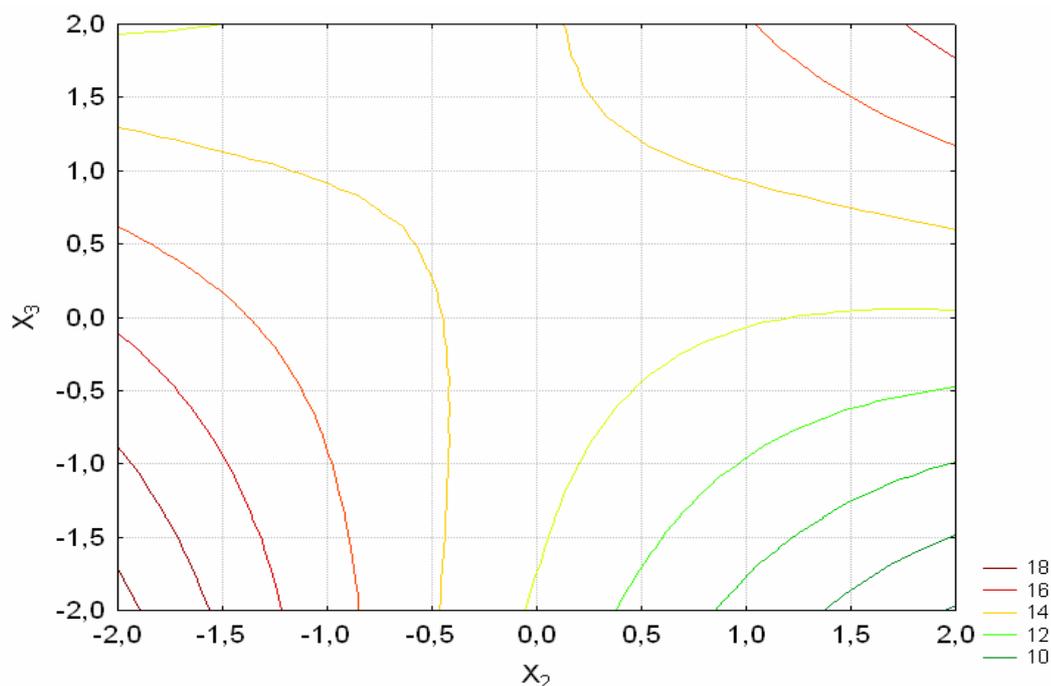


Figura 24 - Curvas de nível para C_{maj} (%) em função de X_2 e X_3 com $X_1 = -\alpha$.

4.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO POR SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS Rend (%) E C_{maj} (%)

Para se otimizar o processo por superposição de curvas de nível como exposto no item 3.5.1, leva-se em consideração as duas variáveis de resposta analisadas (Rend e C_{maj}) simultaneamente. Uma estratégia é verificar qual variável de entrada tem o nível comum que propicie um valor ótimo para ambas as respostas. Através das Figuras 14, 15, 23 e 24, constata-se então que a variável X_2 (granulometria) nos menores níveis maximiza os valores de Rend e C_{maj} . Assim, obtêm-se as curvas de nível para a resposta C_{maj} , Figuras 24, em função das variáveis de entrada X_3 (tempo) e X_1 (carga), mantendo-se X_2 no nível axial $-\alpha$ (menor granulometria), para que seja sobreposta na Figura 15, que também foi obtida para a relação X_1 e X_3 com $X_2 = -\alpha$.

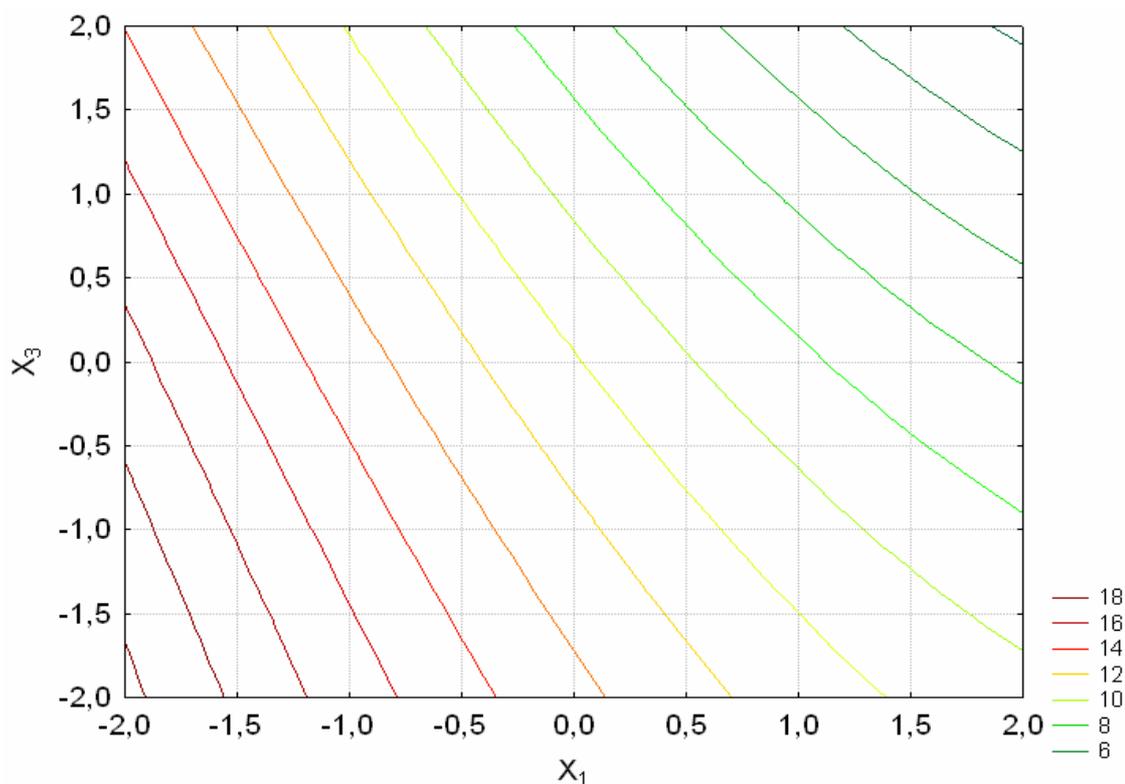


Figura 25 - Contornos para C_{maj} (%) em função de X_3 e X_1 com X_2 em -1,6818

A partir da superposição das curvas de níveis ilustradas nas Figuras 15 e 25 pode-se identificar que a região em destaque observada na Figura 26, corresponde às melhores condições de entrada para a otimização do processo de extração do óleo essencial de pripioca, levando em consideração as duas respostas analisadas. Os valores codificados dos níveis para a região ótima estão compreendidos nos intervalos de (-1,5 a 0) para X_1 e (0,5 a 1,6818) para X_3 , com a variável X_2 mantida no ponto axial -1,6818. Em valores reais os intervalos para as variáveis de entrada ficam compreendidos entre, 100 e 400 g, para X_1 (carga), 105 e 140 minutos para X_3 (tempo), com X_2 (granulometria) em 0,61 mm.

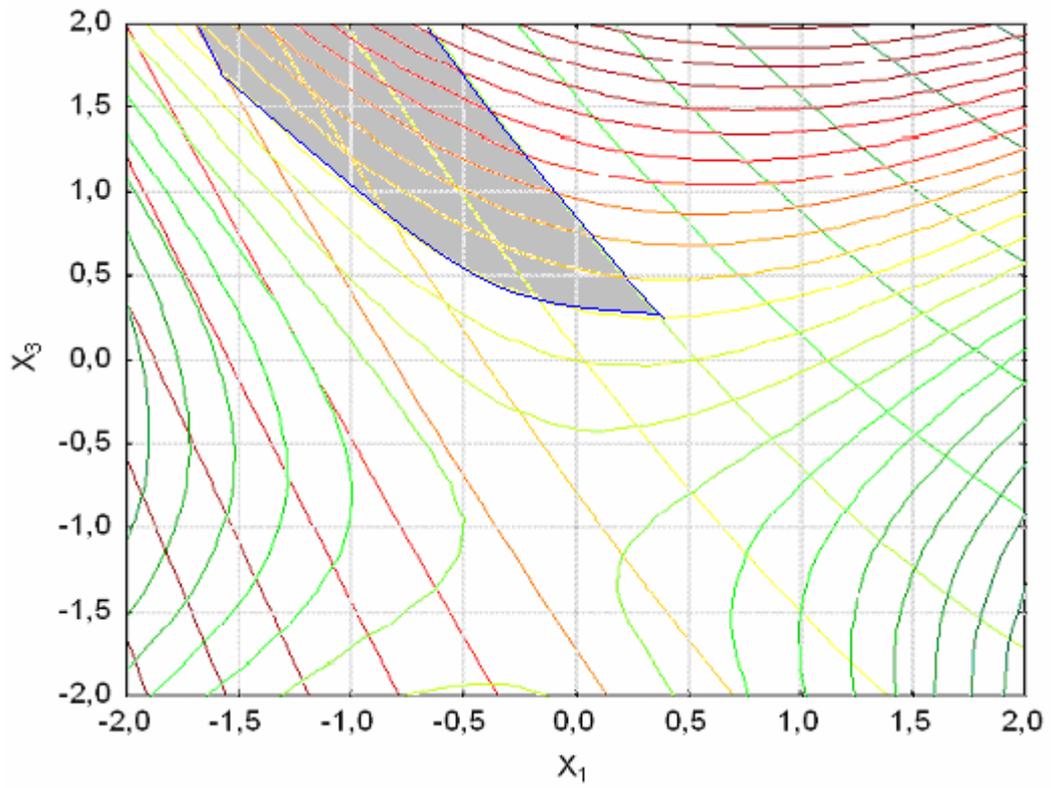


Figura 26 - Curvas de nível para as variáveis de resposta Rend e Cmaj em função de X_1 e X_3 com X_2 em -1,6818

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

O sistema de extração por arraste a vapor utilizado neste trabalho se mostrou adequado para a obtenção experimental de óleo essencial de pirioca, a partir de seus rizomas, com rendimento em óleo na faixa de 0,45 a 0,80 %.

Com base nas análises estatísticas para a variável de resposta Rend (%), isoladamente, conclui-se que os melhores rendimentos podem ser obtidos quando se trabalha com carga de 400g a 600g, com a menor granulometria e no maior tempo de operação.

As análises estatísticas feitas para a resposta constituinte majoritário (Cmaj), isoladamente, evidenciam que os maiores teores de mustaona são obtidos quando se trabalha com as menores granulometrias dos rizomas de pirioca (0,61mm a 1,6), menor tempo de extração (40 a 60 minutos) e menor carga (em torno de 64 g).

O rendimento em óleo essencial de pirioca e teor de mustaona são influenciados pela granulometria de seus rizomas, carga e tempo de extração, e essa dependência pode ser descrita adequadamente por meio de modelos polinomiais de 2ª ordem.

A otimização do processo, considerando simultaneamente maximização das duas respostas, é obtida quando se trabalha com carga entre, 100 e 400 g, tempo de extração entre 105 e 140 minutos e granulometria 0,61 mm.

Estas conclusões não devem ser extrapoladas para outros tipos de matéria prima e equipamentos de extração, bem como só tem validade para amplitude de níveis adotados neste estudo. Entretanto, pode-se recomendar a adequação da metodologia para quaisquer outros processos de extração de óleo essencial.

5.2 SUGESTÕES

Para dar continuidade aos trabalhos de pesquisa com extração de óleo essencial de priprioca, sugere-se que:

- Seja feito tratamento estatístico, similar ao realizado para a mustacona, para os demais constituintes do óleo essencial, com teor médio superior a 2%.

- Se otimize o processo de extração do óleo essencial de priprioca para maiores faixas das variáveis de entrada.

- Sejam consideradas outras variáveis de entrada na otimização da extração por arraste a vapor do óleo essencial de priprioca, visando melhorar os modelos matemáticos.

REFERÊNCIAS

BALUSU, R.; PADURU, R.R.; KURAVI, S.K.; SEENAYYA, G.; REDDY G. Optimization of critical medium components using response surface methodology for ethanol production from cellulosic biomass by *Clostridium thermocellum* SS19. **Process Biochemistry** p. 40, 2005.

BANDONI, A. **Los recursos vegetales aromáticos em Latinoamérica: su aprovechamiento industrial para La reduccion de aromas y sabores**. 2. Ed, Buenos Aires, 2003.

BARATA, L. E.S., VILHA, A. M., CARVALHO, R. Mercado de Perfumes e cosmética no Brasil. In: **III Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais**, 2005, Campinas: IAC, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2.ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. 401p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Editora da Unicamp, Campinas, 1995

BOX, G E. P., HUNTER, W. G.e HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building. New York: John Wiley, 1978. 653 p.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: Wiley, 1987.

BRAGA, N.P. **Influência da secagem no rendimento e na composição do óleo essencial das folhas de Eucalyptus citriodora**. 2002. 151p. Tese (Mestrado)- Faculdade de Engenharia e Química. Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa. **Resolução - RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br> . Acesso em 20/06/2008.

BRUNETON, J. **Elementos de fitoquímica e de farmacognosia**. Zaragoza:Acríbia 1991 594 p.

BUTTON, T. S. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. CAMPINAS: programa de pós graduação em engenharia Mecânica, agosto/2005.

BUSATTA, C. **Caracterização Química e Atividade Antimicrobiana *in vitro* e em Alimentos dos Extratos de Orégano e Manjerona**. Erechim, 2006, 93 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai das Missões.

CHEW, V. **Experimental designs in industry**. New York, John Wiley & Sons, Inc. p 1-58 1957.

COLENCI, A. T. **O ensino de engenharia como uma atividade de serviços: a exigência de atuação em novos patamares de qualidade acadêmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Escola de Engenharia de São Carlos. USP- Universidade de São Paulo, 2000.

CREPALDI, C; ANDRADE, A. S; ZALESKI, E; BITTENCOURT, E. . **Reator de extração de óleos essenciais por Arraste à vapor**. XI Encontro Anual de Iniciação Científica - Maringá – PR Universidade Estadual de Maringá. 2002

CRAVEIRO, A.A.; FERNANDES, A.G.;ANDRADE, C.H.S.; MATOS, F.J. de A.; ALENCAR, J.W. de e MACHADO, M.I.L. **Óleos essenciais de plantas do nordeste**. Fortaleza: Ed. da UFC, 1981.

CROTEAU, R., KUTCHAN, T. M., LEWIS, N. Natural Products (Secondary Metabolites). In: BUCHANAN, B., GRUISSEM, W., JONES, R. Biochemistry & Molecular Biology of Plants. **American Society of Plant Physiologists**. p. 1250-1318, 2000.

DAVIDSE, G.; SOUZA, M.S; CHATER, A.O.; **Flora Mesoamericana: Alismataceae a Ciperaceae**, Universidade Nacional Autônoma do México, v.6, p.402-430, 1994.

DIAS, S.M. e SILVA, R.R.. Perfumes: uma química inesquecível. **Química Nova na Escola**, n. 4, p. 3-6, 1996.

DORMAN, H.J.D. **Phytochemistry and bioactives properties of plants volatile oils: antibacterial, antifungal and antioxidant activities..** Tese (Doutorado OHD) – Universidade de strathclyde, Glasgow. 1999.

DUARTE, M. C. T. ; FIGUEIRA, Glyn Mara ; SARTORATTO, Adilson ; REHDER, Vera Lúcia Garcia ; DELARMELENA, Camila . Anti-Candida activity of Brazilian Medicinal Plants. **Journal of Ethnopharmacology**, Ireland, v. 97, n. 2, p. 305-311, 2005.

EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 4 ed., Council of Europe: Strasbourg Cedex 2002., p. 2028.

FAJARDO, G. et al.; **Comparative study of the oil and supercritical CO2 extract of Mexican pimento (Pimenta dioica Merrill)**. **J. Essent. Oil. Res.** v.9.n 2, p.181-185, 1997.

FARIA JÚNIOR, L. J. G.; FARIA, L. J. G. . **Extração de Óleo Essencial de Rizomas de Priprioca (Cyperus articulatus L.) por Arraste com Vapor**. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2008, Recife.

FERRI, P. H. “Química de produtos naturais: métodos gerais”, **Plantas Medicinais: Arte e Ciência** – Unesp, p. 29-35, Ed. Unesp 1999.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FUH, M.R. et al. Preparative-scale supercritical-fluid extraction of essential oils from *Syzygium aromaticum* (Clove bud). **Intenational Laboratory**, v.26.n.3, p.26, 1996.

GALDAMEZ E C, CARPINETTI, L R Aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica, *Gestão e produção* v 11 n1 2004.

GUENTHER, E. Individual Essential Oils of the plant Family Myrtaceae. In: **The Essential Oils**, 4.ed.V.4. New York: Van Nostrand, 1977.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3ª ed. São Paulo:I.A.L., 1985.

KISSMANN, K. G.; **Plantas infestantes e nocivas**, p.143-145, 2º Ed., BASF, São Paulo, 1997.

LAVABRE, M., Aromaterapia: A cura pelos óleos essenciais, **Record**, Rio de janeiro, 1992.

MAIA, J. G. S.; ZOHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A. Plantas aromáticas na Amazônia e seus óleos essenciais. Museu Paraense Emílio Goeldi. Belém, 2000.

MARTINS, E.R. **Morfologia interna e externa, caracterização isozimática e óleo essencial de *Ocimum selloi* Benth.** Viçosa, MG: UFV, 1996. 97p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.

MARTINS, E.R., CASTRO, D.M., CASTELLANI, D.C., DIAS, J.E. **Plantas Medicinais**. Viçosa, MG: UFV, 1994. 220p.

MATTOSO, E. **O Mercado Interno de óleos Essenciais: Desafios e Oportunidades**. In: SIMPOSIO BRASILEIRO DE ÓLEOS ESSENCIAIS, IV , 2007, Fortaleza- CE.

MELO, E. A.; MANCINI FOLHO, J.; GUERRA, N. B., Atividade antioxidante de extratos de coentro (*coriandrum sativum* L.) , **Ciência e tecnologia de alimentos** Campinas, 23 (SUPL) 195-199, DEZ 2006.

MILLER, R. A; Miller, i. A utilização ritual e a magia dos perfumes, rio de janeiro, **Record**, 1991

MIDIC, **Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior**, 2006. Disponível em www.mdic.gov.br. Acesso em 21/06/2008.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. Estatística aplicada a probabilidades para engenheiros, 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1997.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y Análisis de Experimentos**, Grupo Ed. Iberoamérica, Traduzido por Lic. Jaime Delgado Saldivar, Mexico, DF 1991

MYERS. R. H.; MONTGOMERY. D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Canada: John Wiley & Sons. 1995.

OLIVEIRA, S.F.F. **Influência de Variáveis Operacionais da Secagem em Leito Fixo no Teor de Umidade e no Rendimento e Composição Química do Óleo Essencial de Priprioca (*Cyperus articulatus* L.)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

OLIVEIRA, R. B., GODOY, S. A. P., COSTA, F. B. **Plantas tóxicas: conhecimento e prevenção de acidentes**. Ribeirão Preto – SP: Editora Holos, 2003. 64p.

OLIVEIRA, R. A.; PARK K. J.; CHIORATO M.; BRANDINI PARK K. J.; NOGUEIRA R. I. Otimização de extração de inulina de raízes de chicória. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.6, n.2, p.140, 2004

PAIVA, A. P. **Estudo da Minimização de Erro nas Medições de Concentração de Emulsões por Titração Karl-fisher Utilizando-se Projeto de Experimentos**. Dissertação (mestrado) - Progama de pós-graduação em engenharia de produção. Universidade federal de Itajubá. Fev/2004.

PERES, L. E. P. **Metabolismo Secundário**. Piracicaba – São Paulo: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. ESALQ/USP, 2004. p. 1-10.

PINELO, M.; SINEIRO, J.; NUNEZ, M. J. Mass transfer during continuous solid–liquid extraction of antioxidants from grape byproducts **Journal of Food Engineering**. (2005).

PRVAN, T., STREET, D. J. An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs. **Journal of Statistical Planning and Inference**, n.106, p.245-269, 2002.

REZZOUG, S.A.; BOUTEKEDJIRET C.; ALLAF K. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**. n 71, p. 9–17, 2005.

RIBEIRO, J. L. D; CATEN, C. S. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, 2003.

ROBBERS, J.E., SPEEDIE, M.K., TYLER, V.E. **Farmacognosia e farmacobiotecnologia**. São Paulo: Premier, 1997. 327p.

ROCHA, N.G.; **Influencia de variáveis de processo na composição do óleo de vetiver obtido por extração supercrítica**. Programa de pós-graduação em engenharia química..UFRGS/ Porto Alegre 2006.

RODRIGUES, M, I; IEMMA, A. F., **planejamento de Experimentos e otimização de processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos**, - 1ª Ed – Campinas, SP: casa do pão editora, 2005.

RODRIGUES, B. de C. **Microencapsulação e Liberação Controlada do Fármaco Rifampicina Utilizando o Sistema Polimérico Quitosana-PVA**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

RUKUNGA, G.M; MUREGI, F.W; OMAR, S.A.; GATHIRWA, J.W; MUTHAURA, C.N.; PETER, M.G; HEYDENREICH, M; MUNGAI, G.M. Anti-plasmodial activity of the extracts and two sesquiterpenes from *Cyperus articulatus*. **Fitoterapia** 79 (2008) 188–190.

SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFREDINI, S.; RADICE, M.; BRUNI, R. Comparative Evaluation of 11 essential Oils of Different Origin. **Food Chemistry**, v. 91, p.621-632, 2005.

SANDRA, P. & BICCHI, C., **Capillary Gas Chromatography in Essential oil Analysis**, Huething Verlag, Heidelberg, 1987.

SANGWAN N.S., FAROOQI A.H.A., SHABIH F. SANGWAN R.S. Regulation of essential oil production in plants. **Plant Growth Regulation**. V. 34, p. 3–21, 2001.

SAITO ML SCRAMIN S. **Plantas aromáticas e seu uso na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa 2000. 48p.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/>>. Acesso em: 17 abr. 2009

SHREVE, R.N., BRINK Jr., J.A.; **Indústrias de Processos Químicos**, 4ªed., Rio de Janeiro : Guanabara, 1997.

SIANI A. C;SAMPAI F. L A; SOUZA C M; HENRRIQUE O M G M; Ramos S F M; **Óleos essenciais**. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, v3, n 16, p 37-43, 2000.

SILVA, A. B. ; **Estudo Integrado da Priprioca (Cyperus sp) no Estado do Pará**, 2005. 95p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da Amazônia, 2005.

SILVA, F.; SANTOS, R. H. S.; ANDRADE, N. J.; BARBOSA, L. C. A.; CASALI, V. W. D.; LIMA, R. R.; PASSARINHO, R. V. M. Basil conservation affected by cropping

season, harvest time and storage period. *Pesq. Agrop. Bras.* Brasília. v. 40, n.4, 323-328, 2005.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de esteres etílicos apartir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em química orgânica)-Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SIMÕES C. M. O.,SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G. MELLO, J. C. P. MENTZ , L. A., PETROVICK, P. R.. **Farmacologia da planta ao medicamento.** Porto alegre/florianópolis: editora da ufrgs/ editora da ufsc, 1999. p 387-416.

SIMÕES, C.M.O; SPITZER, V. Óleos voláteis . In: SIMÕES, C.O.M; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P. de; MENTZ, L.A; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 5ª ed. Porto Alegre/florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003 821p.

SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento.** 5ª edição. Editora da UFSC, 2003.

SOUSA, P. J. DA C; BRAVIM, L. S. ; TELIS DE OLIVEIRA, J. P. ;; ZOGHBI, M. G. B. Efeito do óleo essencial de cyperus articulatus L. na contratibilidade do músculo liso do íleo isolado de cobaia. In: POTIGUARA, R.C.V; ZOGHBI, M.G.B (Org.). **Pripioca um recurso aromático do Pará.** Belém: MPEG, UEPA, 2008.

SOUZA FILHO, A. P. S. ; GUILHON, G. M. S. P. ; ZOGHBI, M. G. B. ; VILHENA, K. S. S. Atividade alelopática do óleo essencial e extratos dos tubérculos de cyperus articulatus L.. In: POTIGUARA, R.C.V; ZOGHBI, M.G.B (Org.). **Pripioca um recurso aromático do Pará.** Belém: MPEG, UEPA, 2008.

TAIZ, L; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** 3 ed. Porto alegre: Artmed, 2004, p. 310-334

TRINDADE, D.F e DEUS, C. de. **Como fazer perfumes.** São Paulo: Ícone, 1986.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística.** 7.ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1998

VERLET, N. The world herbs and essential oils economy - analysis of the medium term development. **Acta Horticulture.** Vol. 306, pp. 474-481, 1992.

WILLIANS LR STOCKLEY W. Essential oils with high antimicrobial activity for therapeutic use. **The international journal or aromatherapy,** Amsterdam, v 8 n4 oct/dec 1998

ZOGHBI,M.D.B.; ANDRADE, E.H.A; OLIVEIRA, J; CARREIRA, L.M.M; GUILHON, G.M.S.P. Yield and chemical composition of the essential oil of the stems and rhizomes of *Cyperus articulatus* L. cultivated in the state of Para, Brazil, **Journal of Essential Oil Research** 18 (2006)

ZOGHBI, M. G. B.; OLIVEIRA, J.; ANDRADE, E. H. A.; TRIGO, J. R.; FONSECA, R. C. M. **Variação na composição química dos óleos essenciais de *Ocimum campechianum* Mill e *O. gratissimum* L. comercializados no Pará.** III Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, p.47, 8 a 10 de novembro, Campinas – SP, 2005.

APÊNDICE A

Figura A1- Cromatograma do ensaio 01

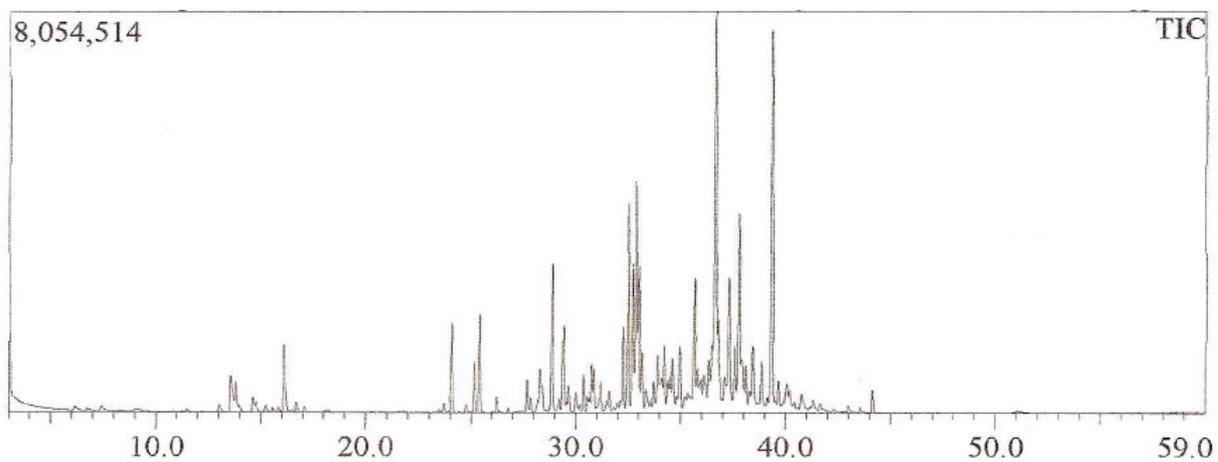


Figura A 2- Cromatograma do ensaio 02

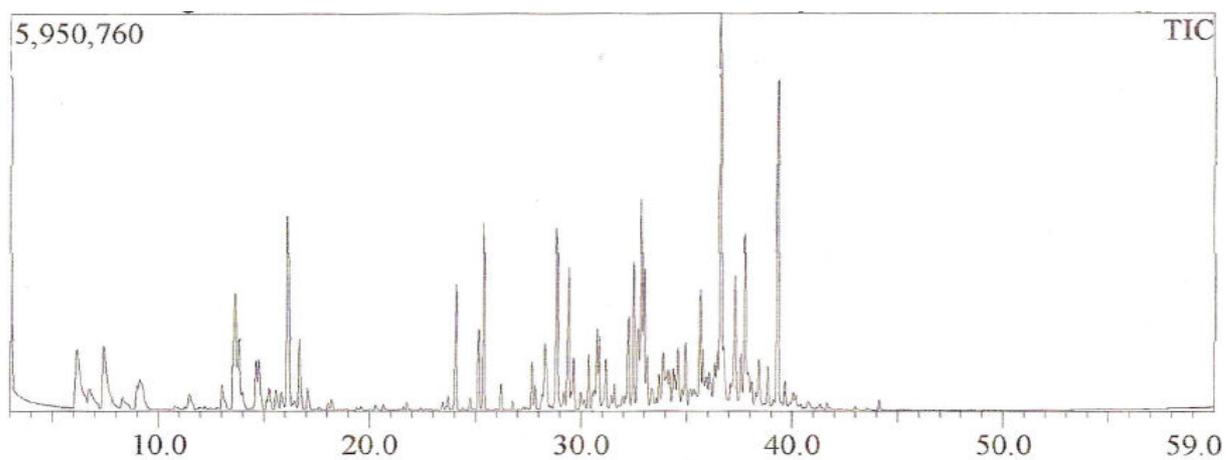


Figura A 3 - Cromatograma do ensaio 03

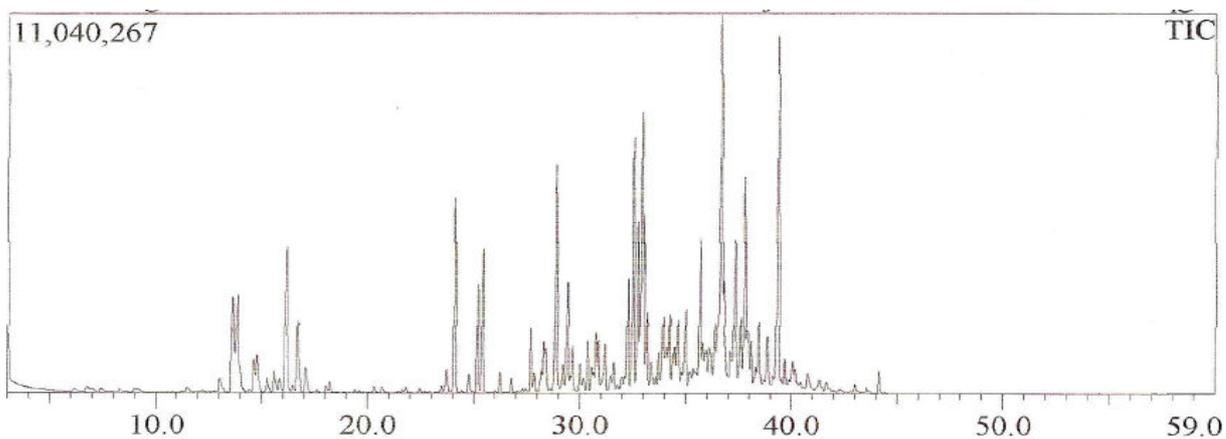
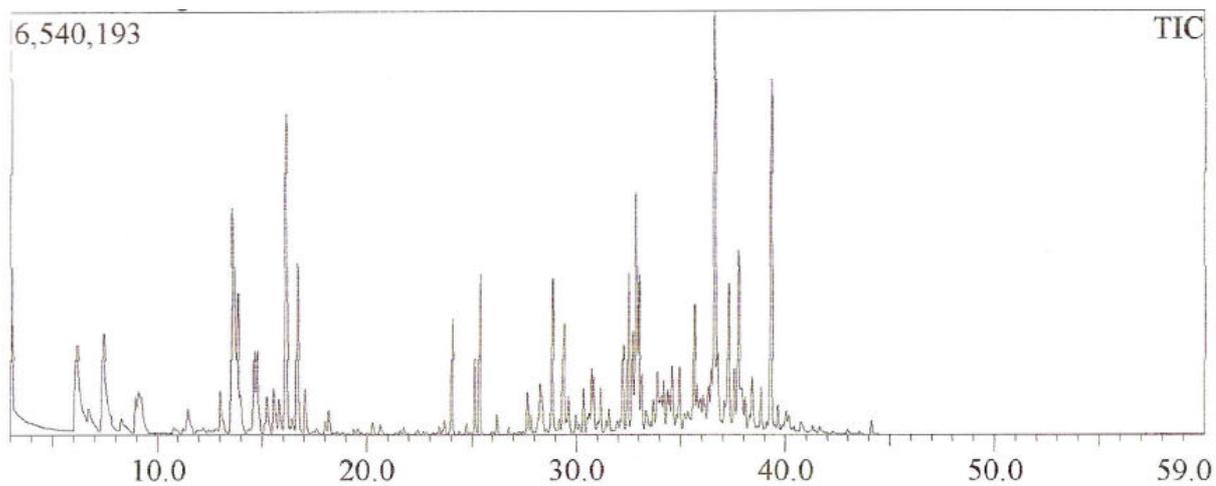
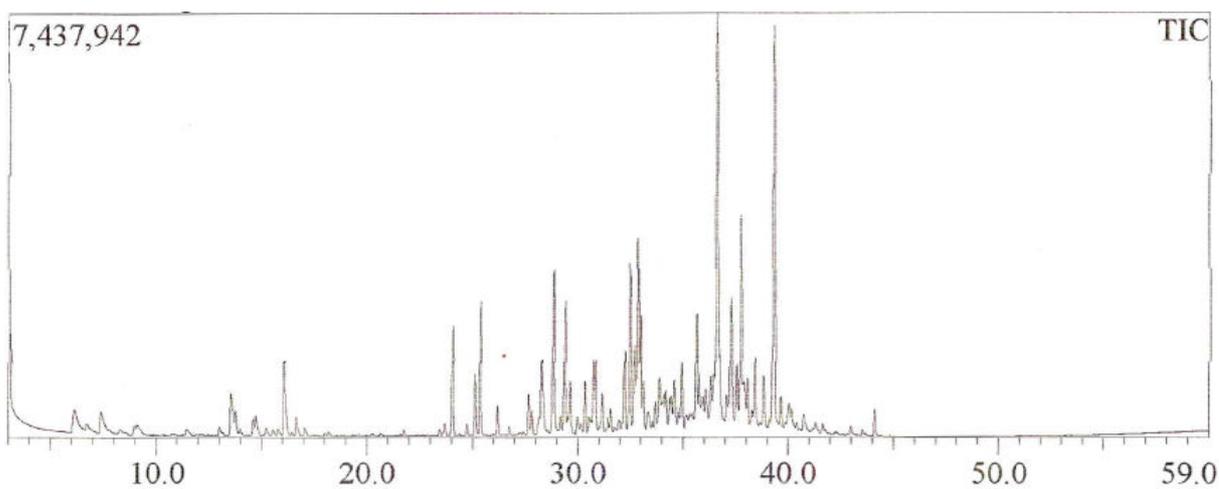
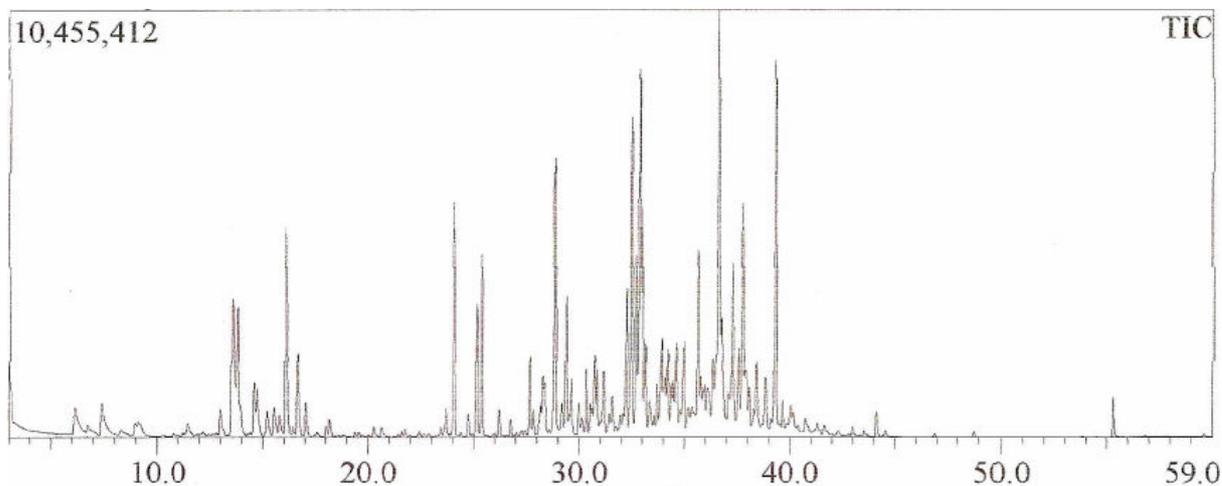


Figura A 4- Cromatograma do ensaio 04**Figura A 5-** Cromatograma do ensaio 05**Figura A 6-** Cromatograma do ensaio 06**Figura A 7-** Cromatograma do ensaio 07

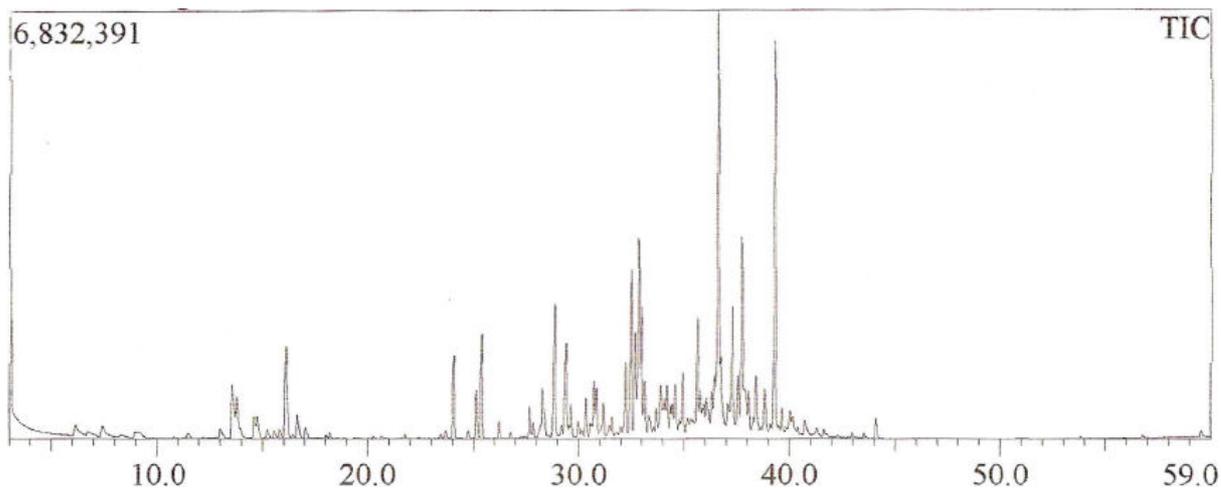


Figura A 8- Cromatograma do ensaio 08

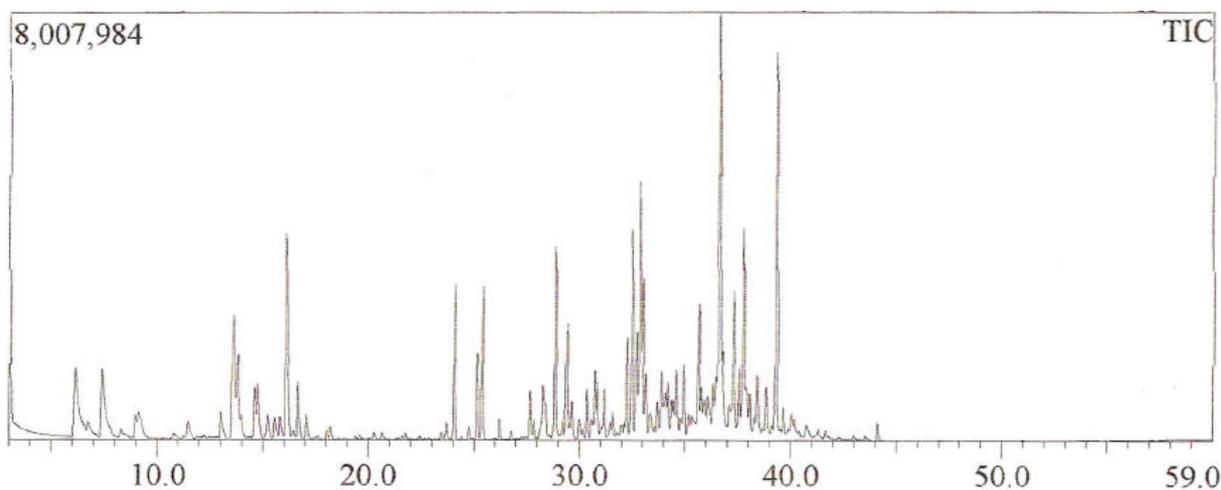


Figura A 9- Cromatograma do ensaio 09

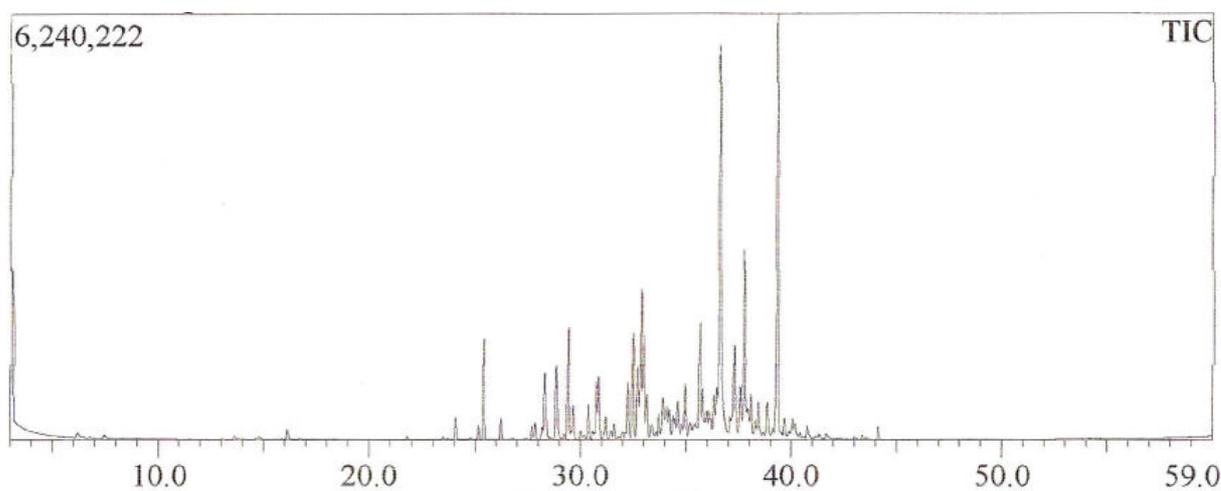


Figura A 10- Cromatograma do ensaio 10

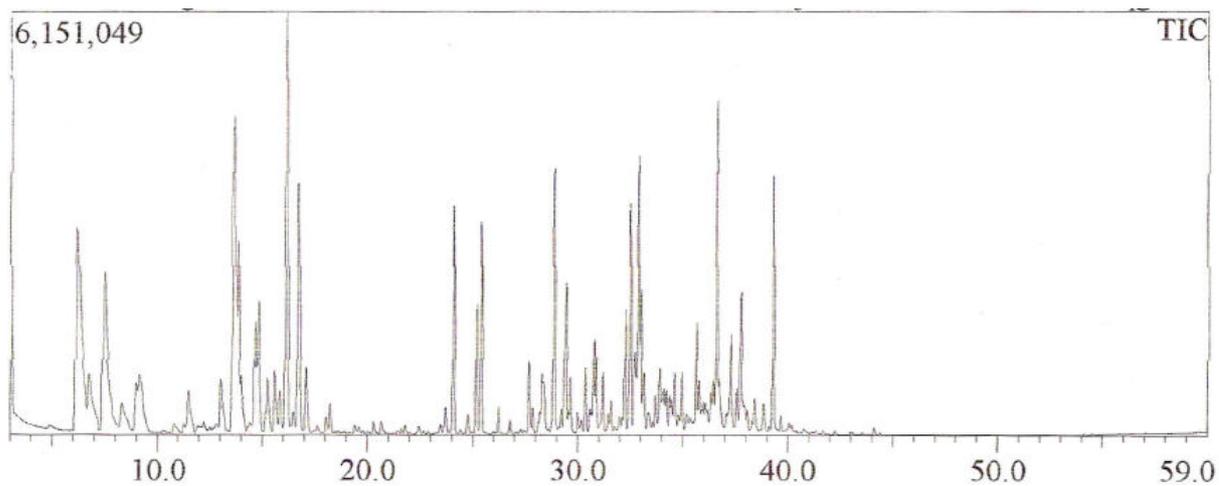


Figura A 11- Cromatograma do ensaio 11

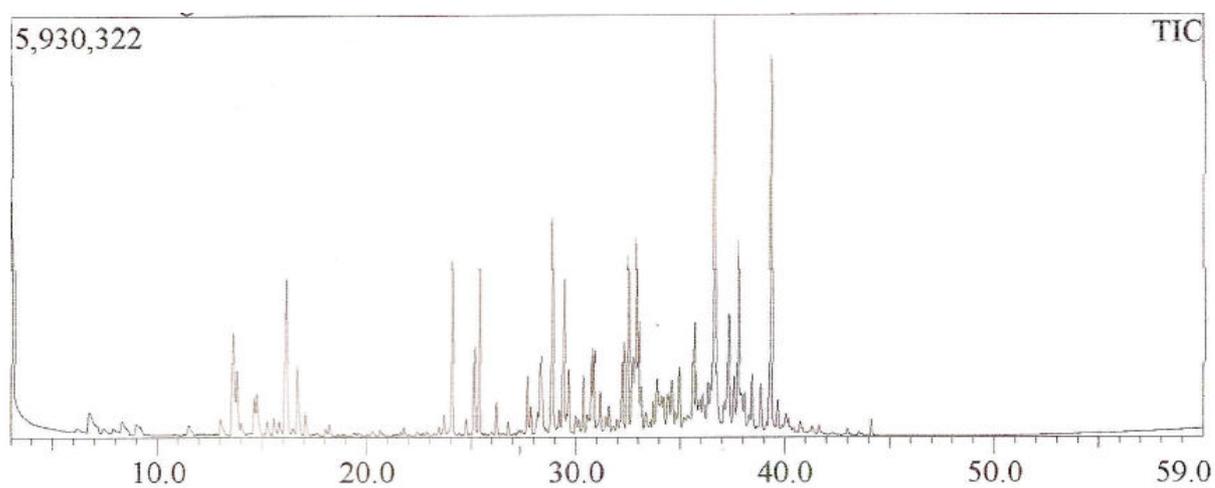


Figura A 12- Cromatograma do ensaio 12

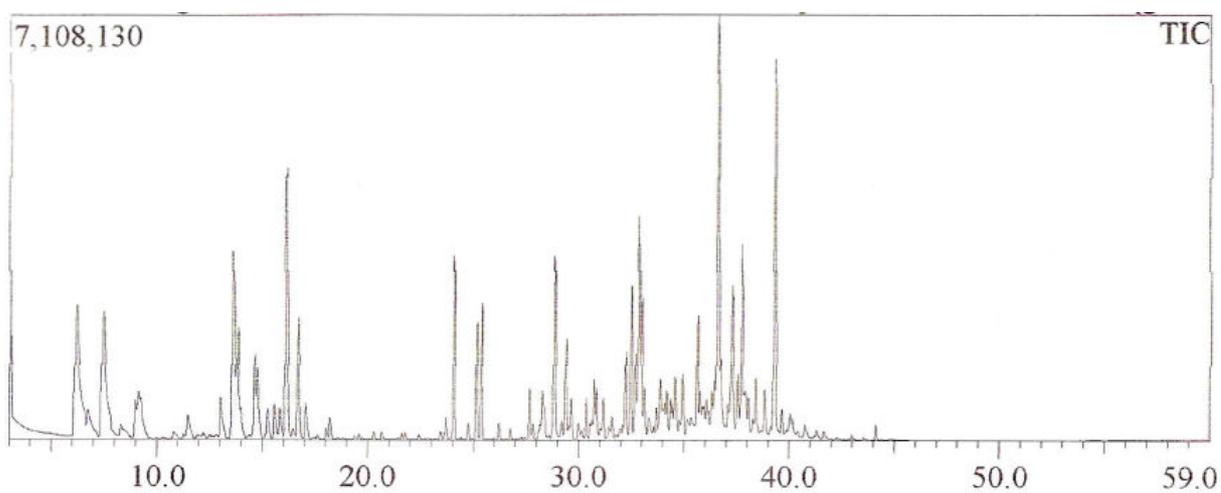


Figura A 13 - Cromatograma do ensaio 13

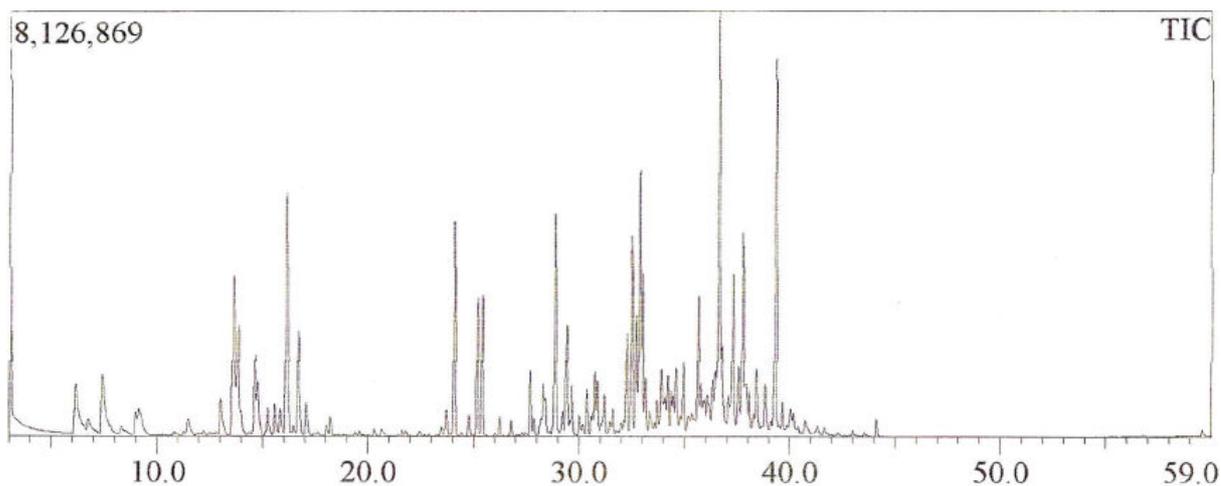


Figura A 14 - Cromatograma do ensaio 14

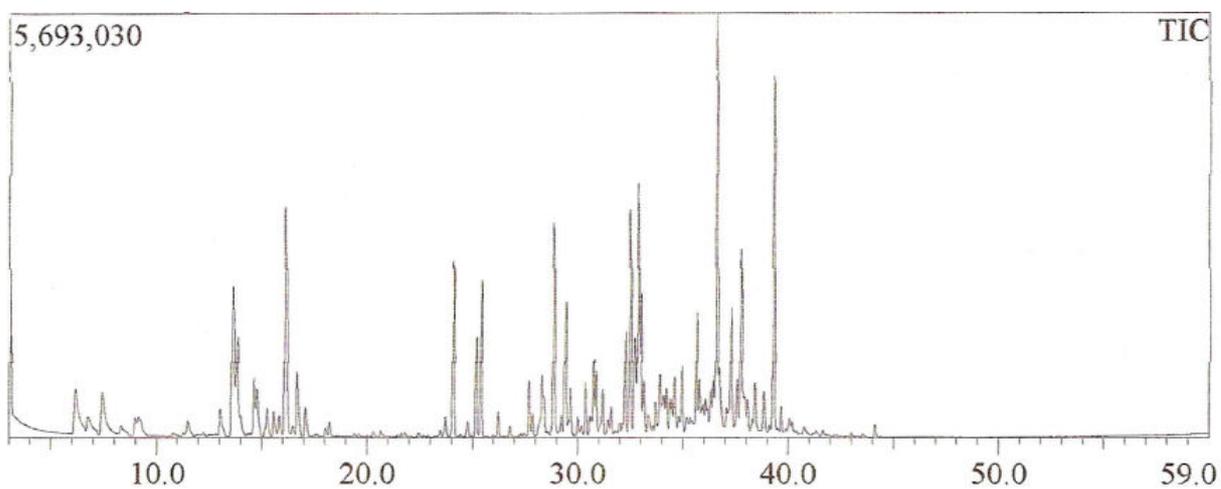


Figura A 15 - Cromatograma do ensaio 15

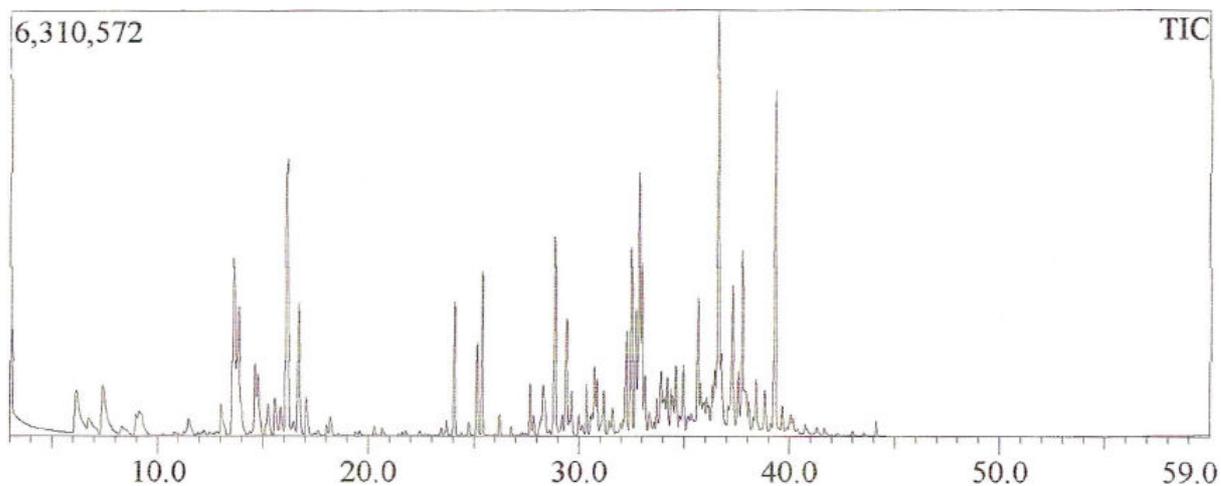


Figura A 16- Cromatograma do ensaio 16

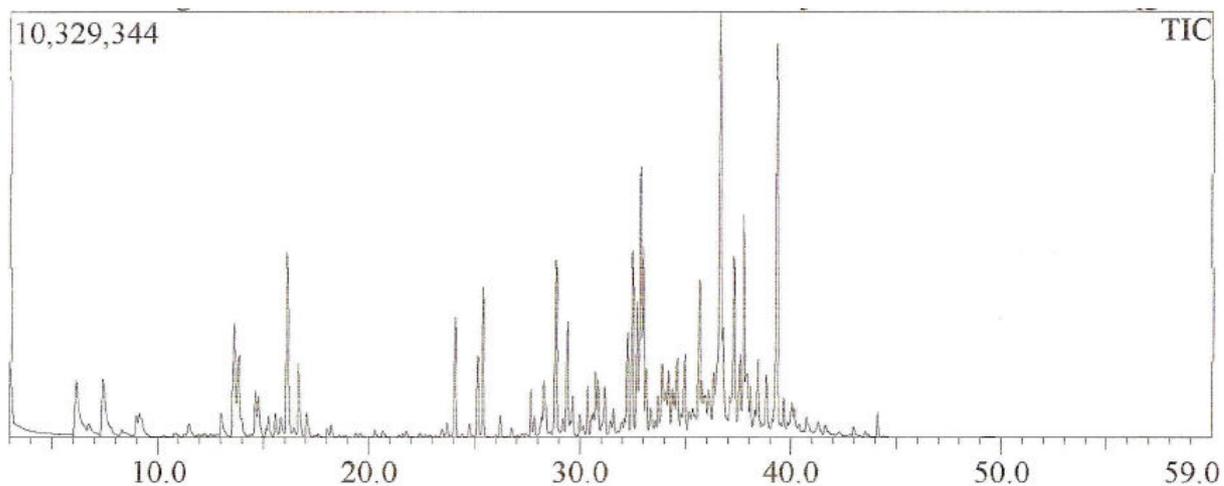


Figura A 17 - Cromatograma do ensaio 17

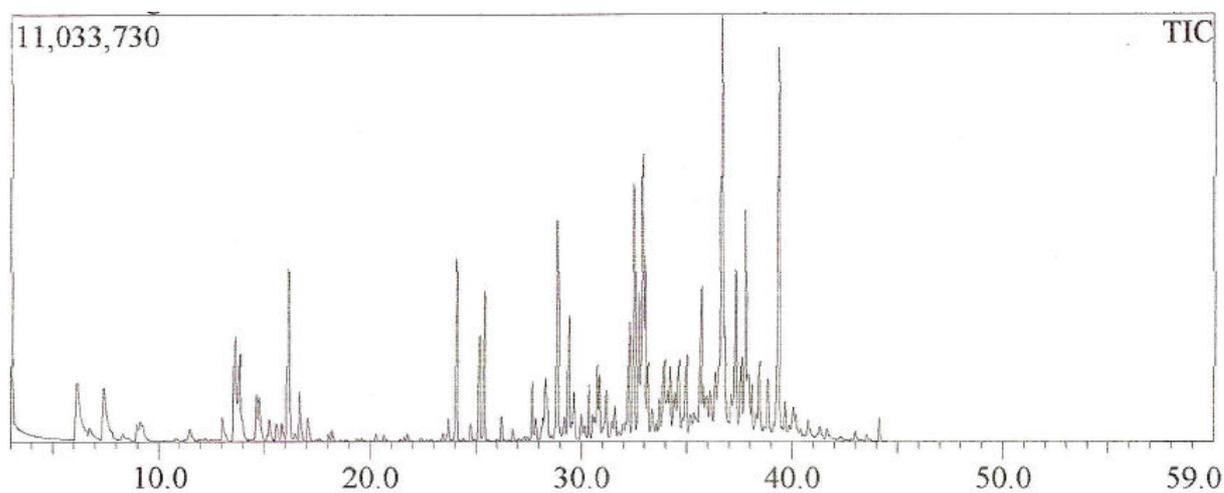


Figura A 18 - Cromatograma do ensaio 18

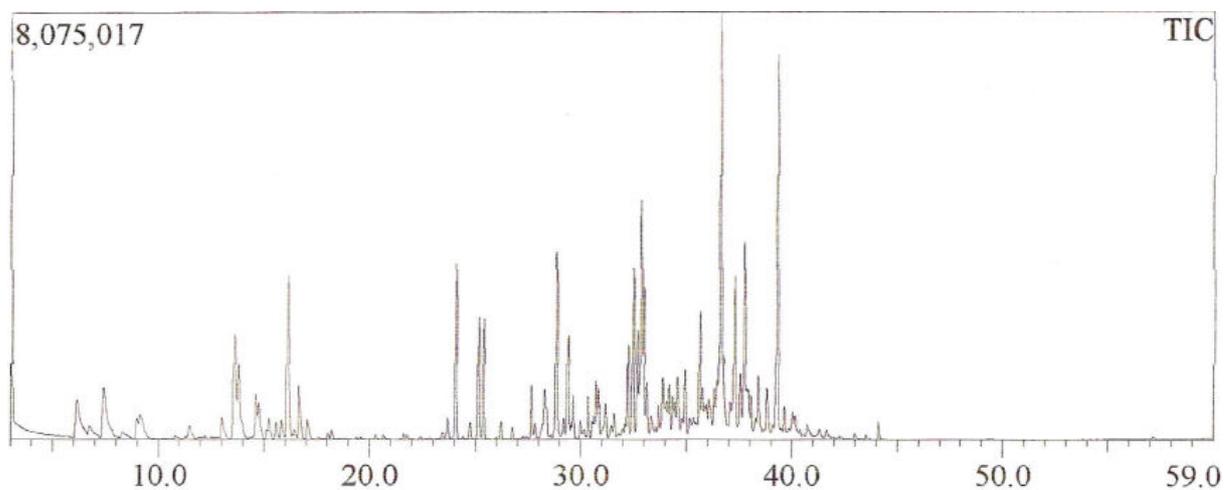


Tabela A 1 - Média dos teores dos constituintes identificados do óleo essencial de priproica, entre 1 % e 2 %.

Constituintes	IR	ENSAIOS (%)																		Média
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
α- pineno	636	0	2,86	0	3,50	1,21	0,91	0,5	2,82	0	7,31	0,61	5,32	1,82	1,96	1,82	2,07	2,11	1,71	2,029
β- pineno	979	0,17	2,84	0	3,52	0,73	0,93	0,45	2,48	0	5,36	0,68	4,54	2,00	1,63	1,82	1,94	1,74	2,05	1,827
Trans-pinocarveol	1141	1,11	3,15	2,28	5,05	1,14	2,56	1,79	2,90	0	6,16	1,47	4,22	3,54	3,89	4,28	2,47	2,21	2,75	2,832
Trans-sabinol	1146	0,89	1,46	2,25	3,00	0,44	2,31	1,30	1,95	0	3,54	1,22	2,36	2,22	2,23	2,99	1,70	1,72	1,92	1,861
mirtenol	1200	1,65	4,18	2,77	5,60	1,71	3,11	2,46	3,79	0,30	6,19	2,08	4,75	4,20	4,66	5,20	3,17	2,88	3,39	3,449
Verbenona	1213	0,23	1,46	1,28	2,79	0,46	1,15	0,67	1,00	0	3,41	0,41	1,99	1,72	1,23	2,34	1,18	0,76	1,05	1,285
α- copaeno	1379	1,50	1,77	2,46	1,34	1,67	2,38	1,38	1,92	0,54	2,19	2,22	2,11	5,56	2,35	1,63	1,44	2,10	2,39	2,053
cipereno	1404	0,86	1,13	1,39	0,89	0,93	1,35	0,8	1,08	0,30	1,24	1,25	1,33	1,67	1,33	1,12	0,97	1,21	1,65	1,139
eudesma-2,4,11-trieno	1478	1,64	1,92	1,79	1,32	2,34	1,80	1,71	1,60	2,37	1,50	1,75	1,28	1,53	1,88	1,50	1,52	1,74	1,55	1,708
β-selineno	1492	2,87	3,02	3,36	2,20	2,97	3,00	2,72	2,82	2,19	2,88	3,20	2,48	3,03	3,31	2,80	2,51	2,96	2,99	2,867
trans-cadina-1,4-dieno (mist)	1536	1,52	1,60	0,75	1,17	1,09	1,45	0,94	0,83	1,54	1,68	0,99	1,07	1,85	0,97	2,00	1,32	1,76	1,36	1,327
Óxido de cariofileno	1585	4,42	3,06	3,91	3,00	3,11	6,54	3,56	3,35	3,79	4,27	4,13	2,73	3,41	3,50	5,71	5,90	5,92	5,67	4,221
pogostol	1659	2,61	1,83	2,33	1,73	2,16	2,25	2,38	1,95	3,09	1,17	2,40	1,71	1,90	1,80	1,99	2,17	2,05	2,06	2,088
14-hidroxi-9-epi-β-cariofileno	1672	1,32	0,94	1,10	0,84	1,24	1,01	1,22	1,01	1,18	0,53	1,16	1,61	0,94	0,93	0,91	1,13	1,09	1,06	1,068
mustacona	1686	12,68	9,92	9,83	8,24	11,3	8,89	12,32	9,78	14,98	4,9	11,08	8,42	9,00	9,08	8,93	10,23	9,66	10,01	9,958
ciperotundona	1705	3,50	3,25	2,75	2,50	3,23	2,61	3,36	2,69	3,61	1,56	3,01	2,55	2,77	2,58	2,70	3,20	2,80	3,11	2,877
α-ciperona	1760	7,83	5,19	5,95	4,77	7,74	5,12	7,85	5,84	11,76	2,62	7,37	5,16	5,28	5,88	5,06	6,36	6,05	6,38	6,234

Tabela A 2- Análise de variância (ANOVA) para α -pineno(%).

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	31,29645	1	31,29645	834,7575	0,000091
X_1^2	1,16897	1	1,16897	31,1795	0,011341
X_2	6,97688	1	6,97688	186,0914	0,000852
X_2^2	0,04561	1	0,04561	1,2165	0,350586
X_3	0,03431	1	0,03431	0,9152	0,409312
X_3^2	1,29545	1	1,29545	34,5531	0,009823
X_1X_2	1,32845	1	1,32845	35,4332	0,009482
$X_1 X_3$	2,35445	1	2,35445	62,7993	0,004190
X_2X_3	0,03920	1	0,03920	1,0456	0,381791
Falta de ajuste	15,71409	5	3,14282	83,8271	0,002021
Erro Puro	0,11247	3	0,03749		
Total (correlação)	61,02669	17			

Tabela A 3- Análise de variância (ANOVA) para trans-pinocarveol.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	22,93976	1	22,93976	26,62383	0,014117
X_1^2	0,13900	1	0,13900	0,16132	0,714843
X_2	5,52309	1	5,52309	6,41009	0,085288
X_2^2	0,44665	1	0,44665	0,51839	0,523556
X_3	0,49933	1	0,49933	0,57952	0,501873
X_3^2	0,18117	1	0,18117	0,21027	0,677736
X_1X_2	0,02205	1	0,02205	0,02559	0,883067
$X_1 X_3$	0,64980	1	0,64980	0,75416	0,449059
X_2X_3	0,54080	1	0,54080	0,62765	0,486085
Falta de ajuste	5,77831	5	1,15566	1,34126	0,430485
Erro Puro	2,58488	3	0,86163		
Total (correlação)	39,43725	17			

Tabela A 4- Análise de variância (ANOVA) para mirtenol.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	23,71320	1	23,71320	21,60328	0,018779
X_1^2	0,87942	1	0,87942	0,80117	0,436697
X_2	5,24119	1	5,24119	4,77485	0,116785
X_2^2	0,52419	1	0,52419	0,47755	0,539205
X_3	0,40657	1	0,40657	0,37039	0,585776
X_3^2	0,30502	1	0,30502	0,27788	0,634591
X_1X_2	0,00661	1	0,00661	0,00602	0,943021
$X_1 X_3$	0,86461	1	0,86461	0,78768	0,440175
X_2X_3	0,15401	1	0,15401	0,14031	0,732885
Falta de ajuste	3,97906	5	0,79581	0,72500	0,649409
Erro Puro	3,29300	3	1,09767		
Total (correlação)	39,58969	17			

Tabela A 5- Análise de variância (ANOVA) para α -copaeno.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	0,73812	1	0,738120	3,92478	0,141905
X_1^2	1,49249	1	1,492489	7,93595	0,066900
X_2	0,01201	1	0,012010	0,06386	0,816819
X_2^2	0,04654	1	0,046539	0,24746	0,653045
X_3	1,91843	1	1,918432	10,20081	0,049564
X_3^2	4,14154	1	4,141537	22,02164	0,018298
X_1X_2	0,30420	1	0,304200	1,61751	0,293079
$X_1 X_3$	0,55125	1	0,551250	2,93114	0,185407
X_2X_3	0,20480	1	0,204800	1,08898	0,373388
Falta de ajuste	5,76923	5	1,153846	6,13530	0,083154
Erro Puro	0,56420	3	0,188067		
Total (correlação)	17,18096	17			

Tabela A 6- Análise de variância (ANOVA) para β -selineno.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	0,024670	1	0,024670	0,510762	0,526402
X_1^2	0,094911	1	0,094911	1,965030	0,255525
X_2	0,377609	1	0,377609	7,817991	0,068075
X_2^2	0,005691	1	0,005691	0,117833	0,754045
X_3	0,050553	1	0,050553	1,046652	0,381576
X_3^2	0,240486	1	0,240486	4,979005	0,111854
X_1X_2	0,296450	1	0,296450	6,137681	0,089473
$X_1 X_3$	0,259200	1	0,259200	5,366460	0,103409
X_2X_3	0,020000	1	0,020000	0,414079	0,565714
Falta de ajuste	0,438537	5	0,087707	1,815889	0,330614
Erro Puro	0,144900	3	0,048300		
Total (correlação)	2,030961	17			

Tabela A 7- Análise de variância (ANOVA) para óxido de cariofileno.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	0,22611	1	0,226111	13,7314	0,034145
X_1^2	3,79183	1	3,791826	230,2729	0,000621
X_2	2,34949	1	2,349492	142,6817	0,001262
X_2^2	7,29930	1	7,299296	443,2771	0,000234
X_3	0,39458	1	0,394579	23,9623	0,016312
X_3^2	7,13042	1	7,130423	433,0216	0,000243
X_1X_2	1,27201	1	1,272013	77,2477	0,003103
$X_1 X_3$	3,76751	1	3,767513	228,7963	0,000627
X_2X_3	0,58861	1	0,588612	35,7457	0,009366
Falta de ajuste	2,70803	5	0,541607	32,8911	0,008011
Erro Puro	0,04940	3	0,016467		
Total (correlação)	24,40218	17			

Tabela A 8- Análise de variância (ANOVA) para pogostol.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	1,793463	1	1,793463	318,8379	0,000383
X_1^2	0,036700	1	0,036700	6,5244	0,083629
X_2	0,192271	1	0,192271	34,1816	0,009973
X_2^2	0,009460	1	0,009460	1,6819	0,285412
X_3	0,000378	1	0,000378	0,0671	0,812303
X_3^2	0,025763	1	0,025763	4,5801	0,121839
X_1X_2	0,014450	1	0,014450	2,5689	0,207312
$X_1 X_3$	0,135200	1	0,135200	24,0356	0,016244
X_2X_3	0,011250	1	0,011250	2,0000	0,252215
Falta de ajuste	0,633521	5	0,126704	22,5252	0,013860
Erro Puro	0,016875	3	0,005625		
Total (correlação)	2,885311	17			

Tabela A 9- Análise de variância (ANOVA) para ciperotundona.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X_1	2,008757	1	2,008757	34,81884	0,009718
X_1^2	0,045603	1	0,045603	0,79046	0,439454
X_2	0,311825	1	0,311825	5,40502	0,102627
X_2^2	0,001002	1	0,001002	0,01736	0,903505
X_3	0,013510	1	0,013510	0,23418	0,661570
X_3^2	0,010076	1	0,010076	0,17466	0,704118
X_1X_2	0,000312	1	0,000312	0,00542	0,945962
$X_1 X_3$	0,078013	1	0,078013	1,35223	0,328981
X_2X_3	0,365512	1	0,365512	6,33562	0,086399
Falta de ajuste	0,833776	5	0,166755	2,89046	0,205721
Erro Puro	0,173075	3	0,057692		
Total (correlação)	3,841600	17			

Tabela A 10- Análise de variância (ANOVA) para α -ciperona.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Valor-p
X₁	41,55196	1	41,55196	107,9763	0,001902
X₁²	2,19156	1	2,19156	5,6950	0,097055
X₂	1,96990	1	1,96990	5,1189	0,108674
X₂²	0,10066	1	0,10066	0,2616	0,644308
X₃	1,06799	1	1,06799	2,7752	0,194322
X₃²	0,29602	1	0,29602	0,7692	0,445023
X₁X₂	0,53561	1	0,53561	1,3918	0,323129
X₁ X₃	0,08201	1	0,08201	0,2131	0,675751
X₂X₃	1,22461	1	1,22461	3,1823	0,172443
Falta de ajuste	10,09618	5	2,01924	5,2472	0,101491
Erro Puro	1,15448	3	0,38483		
Total (correlação)	60,66323	17			